



# UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

## TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Compuestos homo- y heterometálicos de Au(I) con ligandos diazina.

Autor/es

JAVIER QUINTANA VÁZQUEZ

Director/es

JOSÉ MARÍA LÓPEZ DE LUZURIAGA FERNÁNDEZ y MARÍA RODRÍGUEZ CASTILLO ,

Facultad

Escuela de Máster y Doctorado de la Universidad de La Rioja

Titulación

Máster Universitario en Química y Biotecnología

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2016-17



***Compuestos homo- y heterometálicos de Au(I) con ligandos diazina.***, de  
JAVIER QUINTANA VÁZQUEZ

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.



# Compuestos homo- y heterometálicos de Au(I) con ligandos diazina.

Trabajo Fin de Máster  
Máster en Química y Biotecnología  
Junio 2017

**Tutores:**

José María López De Luzuriaga Fernández.

María Rodríguez Castillo

Javier Quintana Vázquez



## ABREVIACIONES

IR	Infrarrojo
L	Ligando neutro
Et <sub>2</sub> O	Éter dietílico
MS	Espectrometría de Masas
pdz	Piridazina
pym	Pirimidina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
tht	Tetrahidrotiofeno
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
X	Halógeno

### Infrarrojo

$\nu$	número de onda
-------	----------------

### Resonancia Magnética Nuclear

d	Doblete
t	Triplete
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
o-	Posición orto
p-	Posición para

### Rayos X

$\rho_o$	Densidad electrónica
GooF	Bondad del ajuste
Refl.	Reflexiones

### Espectrometría de masas

ESI	Ionización por electrospray
m/z	Relación masa/carga

### Ultravioleta-Visible y Luminiscencia

$\epsilon$	Absorción molar
$\lambda_{em}$	Longitud de onda de emisión
$\lambda_{exc}$	Longitud de onda de excitación
$\lambda_{abs}$	Longitud de onda de absorción

### Cálculos teóricos

HOMO	Orbital ocupado de más alta energía
LUMO	Orbital no ocupado de más baja energía
DFT	Teoría Funcional de la Densidad
TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo
SVP	Split Valence Polarization
TZVP	Triple- $\xi$ Valence Polarization



# INDICE

<b>1. RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Oro .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Oro-plata .....</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Diazinas .....</b>	<b>8</b>
<b>3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1 Estudio de compuestos homonucleares de Au(I) .....</b>	<b>12</b>
3.1.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de los compuestos [Au(C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )(L)] (L= pdz (1); pym (2)) .....	12
3.1.2. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos [Au(C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )(L)] (L= pdz (1); pym (2)) .....	15
3.1.3 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos [Au(C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )(L)] (L= pdz (1); pym (2)) .....	17
3.1.4 Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de los complejos [Au(C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )(L)] (L= pdz (1); pym (2)) .....	25
<b>3.2 Estudio de compuestos heteronucleares de Au(I) y Ag(I) .....</b>	<b>32</b>
3.2.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> (3) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (4) .	32
3.2.2 Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal de [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> (3) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (4) .	36
3.2.3 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> (3) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (4) .	40
3.2.4. Estudio teórico a nivel DFT de los complejos [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> (3) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pdz) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (4) .....	47
3.2.5 Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (5) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>4/3</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) .....	49

3.2.6 Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal de [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (5) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>4/3</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) .....	53
3.2.7 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (5) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>4/3</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) .....	58
3.2.8 Estudio teórico a nivel DFT de los derivados [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (5) y [Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (pym) <sub>4/3</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) .....	65
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>72</b>



# 1. RESUMEN



## RESUMEN

El presente trabajo está dedicado a la síntesis y caracterización de nuevos compuestos homonucleares de Au(I) y heteronucleares de Au(I)-Ag(I) con ligandos N-dadores aromáticos de tipo diazina como son piridazina y pirimidina. Así, en los derivados obtenidos aparecen interacciones metalofílicas de distinta composición atendiendo a los centros metálicos empleados: Au(I)···Au(I), Ag(I)··Ag(I) y Au(I)···Ag(I). Todos ellos presentan unas interesantes propiedades ópticas, las cuales han sido estudiadas tanto de un punto de vista experimental como teórico.

Así, la primera parte del presente trabajo está centrada en la síntesis de derivados de Au(I) del tipo [AuRL] ( $R=C_6X_5$ , L= ligando N-dador aromático) en los que el grupo perhalofenilo elegido es el 3,5- $C_6Cl_2F_3$ , mientras que los ligandos N-dadores empleados serán las diazinas: piridazina y pirimidina. De esta forma, se ha observado que la modificación en las posiciones de los átomos de nitrógeno en los anillos aromáticos afecta a las propiedades ópticas de los complejos, ya que su capacidad aceptora de densidad electrónica cambia. Además, para poder estudiar el origen de las propiedades luminiscentes observadas en estos complejos y la influencia que estos ligandos ejercen, se ha llevado un estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT. Con ellos se ha podido confirmar la participación de los ligandos diazina en los orbitales implicados en la transición electrónica responsable de la emisión luminiscente.

Por otro lado, el segundo apartado se centra en la síntesis y caracterización de compuestos de oro(I) y plata(I) con ambos ligandos diazinas (piridazina y pirimidina). El empleo de estos ligandos modifica tanto la estructura como la estequiometría de los compuestos, las cuales estarán influenciadas, además, por el disolvente empleado, ya que éste puede llegar a formar parte de la esfera de coordinación de la plata. Estudiando los derivados obtenidos se ha observado la presencia de diferentes interacciones metalofílicas, en las que participan tanto el oro como la plata, y que están relacionadas directamente con sus propiedades fotofísicas. Por ello, con el fin de conocer el origen de las transiciones involucradas en los procesos luminiscentes, se ha llevado a cabo un estudio a nivel DFT para todos los complejos heterometálicos sintetizados.

## ABSTRACT

The present work is focused on the synthesis and characterization of new homonuclear Au(I) compounds and heteronuclear Au(I)-Ag(I) compounds with different aromatic diazine-type N-donor ligands such as pyridazine and pyrimidine. In this sense, in the obtained derivatives it can be found metallophilic interactions of different composition depending on the metallic  $d^{10}$  ions involved: Au(I)···Au(I), Ag(I)···Ag(I) and Au(I)···Ag(I). All of them have very interesting optical properties which have been studied not only from an experimental but also from a computational point of view.

Then, the first part of the present work is focused on the synthesis of homonuclear Au(I) derivatives, [AuRL] ( $R=C_6X_5$ ,  $L=$  N-aromatic donor ligand) in which the selected perhalophenyl group is 3,5- $C_6Cl_2F_3$ , and the N-donor ligands employed will be the diazines pyridazine and pyrimidine. In this way, it has been observed that the change in the nitrogen positions in the aromatic rings affects to the optical properties of the compounds, and its ability to accept electronic density is modified. Moreover, and in order to study the origin of the observed luminescent properties, a computational DFT and TD-DFT studies, were carried out. As a conclusion of this evaluation it has been confirmed the participation of diazine ligand in the orbitals involved in the electronic transition which is responsible for the luminescent emission.

On the other side, the second part of this work is focused on the synthesis and characterization of heterometallic Au(I)-Ag(I) compounds with both diazine ligands (pyridazine and pyrimidine). The use of these ligands affects not only to the structure but also to the stoichiometry of the compounds. These properties are also influenced by the solvent used, because it can act as ligand coordinate to silver. After the evaluation of the different derivative obtained, it has been observed the presence of different metallophilic interactions in which take part not only Ag(I) but also Au(I) and which are directly related with their photophysical properties. In this way and with the goal of learning the origin of the transition involved during the luminescent processes, a DFT study has been carried out for all the heterometallic compounds synthesized.

## 2. INTRODUCCIÓN



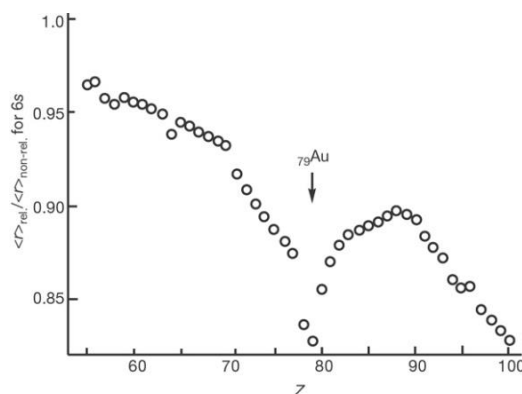
### 2.1 Oro

Este elemento metálico, con símbolo químico Au (*aurum* del latín), es uno de los más apreciados, ya que presenta un color amarillo metálico mientras que el resto son grises o plateados.<sup>1</sup> Por otro lado, presenta otras muchas propiedades que le otorgan un especial interés, como son su gran maleabilidad, ductilidad, conductividad térmica y eléctrica, etc.,<sup>2</sup> así como su consideración como un metal noble por ser muy inerte químicamente. Precisamente, por esta última característica, el oro ha sido tradicionalmente utilizado para acuñar monedas como para joyas o adornos.

A finales de la Edad Media, se descubrió que este metal era sensible a una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico (30:70), la cuál era capaz de disolverlo y a la que se denominó agua regia, ya que el oro era considerado el rey de los metales.<sup>3</sup> De este modo, quedó de manifiesto que el oro no era completamente inerte cuando se exponía a ciertas condiciones químicas.

Muchas de las propiedades únicas de este elemento, tales como su alto punto de fusión o su coloración amarilla, se deben a la gran influencia de los efectos relativos sobre este metal.<sup>4,5</sup> La teoría de la relatividad de Einstein dice que la masa de una partícula se hace mayor con relación a su masa en reposo cuando su velocidad se aproxima a la de la luz. Como el núcleo del oro es muy pesado, los electrones de los orbitales más internos (s y p) incrementarán su velocidad, lo que implica un aumento de su masa. Como consecuencia, se produce una contracción del radio atómico, lo que conlleva que los orbitales 6s, y en menor medida 6p, sufran una contracción y disminuya su energía. Por otro lado, los orbitales más externos (d y f) experimentan el efecto contrario al ser más apantallados por los orbitales más internos, por lo que sufren una menor atracción por parte del núcleo, lo que lleva asociado una desestabilización.<sup>5</sup>

La comparación de la contracción del radio atómico del oro con el resto de los elementos del periodo 6, teniendo en cuenta la relación del radio del orbital 6s con y sin efectos relativistas, queda reflejada en la **figura 1**. En ella, se observa que el oro es el que mayor influencia relativista presenta.<sup>4</sup>



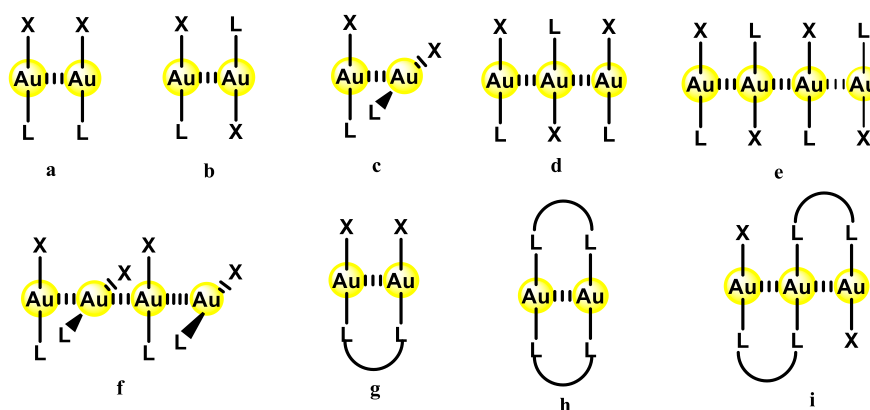
**Figura 1.** Fracción  $r(\text{relativista})/r(\text{no-relativista})$  frente al número atómico para electrones 6s

Estos efectos tienen una gran influencia sobre el oro en el estado de oxidación +1, el cual se emplea en este trabajo, sobre todo en dos aspectos. La primera es la tendencia que tienen los centros de Au(I) de formar complejos dicoordinados, aunque también existen complejos donde el oro se une a 3 o 4 ligandos.<sup>6</sup> Además, como segunda característica, favorece, junto con los efectos dispersivos, la presencia de interacciones entre los átomos de Au(I), situándose a una distancia menor que la suma de los radios de Van der Waals, efecto denominado *Aufrofilia*,<sup>7</sup> el cual está estrechamente relacionado con las propiedades luminiscentes.<sup>8</sup> Este término fue empleado por primera vez por Hubert Schmidbaur en 1988.<sup>9</sup>

Teniendo en cuenta la teoría clásica de enlace químico, no cabría esperar interacciones atractivas entre especies de capa cerrada con carga cero o con la misma carga, sino repulsivas. Sin embargo, en ciertos complejos los centros de Au(I) no se repelen, sino que mantiene una atracción comparable con un enlace de hidrógeno (30-50 kJ/mol).<sup>10</sup>

Atendiendo a estas interacciones, podemos distinguir 2 tipos. El primero de ellos consiste en interacciones soportadas, donde los centros de oro se encuentran próximos entre sí, gracias a la presencia de ligandos puentes, o bien no soportadas, es decir, cuando no hay ligandos que unan los átomos de Au(I). De esta manera, y basándose en ambos tipos, se ha descrito una gran variedad estructural de compuestos de oro, que pueden considerarse desde dímero a cadenas infinitas (**figura 2**).<sup>7,11</sup>





**Figura 2.** Diferentes estructuras con interacción Au...Au

Así, debido a sus especiales características, el estudio de compuestos de oro se ha ido incrementando exponencialmente en las últimas décadas, lo que le ha hecho situarse en diferentes áreas de la ciencia y tecnología<sup>12</sup>.

## 2.2 Oro-plata

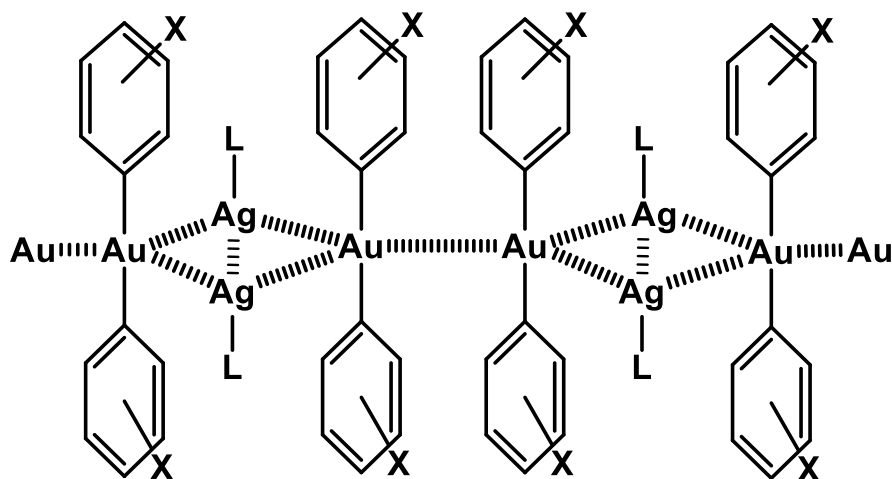
El concepto de Aurofilia fue descrito para explicar una característica propia del oro, aunque con el paso de los años se ha podido observar en otros elementos con configuración electrónica de capa cerrada ( $d^8$ ,  $d^{10}$ ,  $s^2$ ).<sup>13</sup> Por ello, este concepto particular, fue evolucionando hasta uno más general: Metalofilia.

Siguiendo con esta idea, en nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo una gran variedad de compuestos donde los centros de Au(I) interaccionan con otros metales. Así, se han descritos sistemas Au(I)...M siendo M: Ag(I),<sup>14</sup> Cu(I),<sup>15</sup> Hg(II),<sup>16</sup> Tl(I)<sup>17</sup> y Pb(II).<sup>18</sup> Este tipo de interacciones tienen un gran interés debido a que pueden dar lugar a una gran variedad estructural,<sup>8</sup> así como las propiedades fotofísicas que pueden generarse como consecuencia de la presencia de estas interacciones.<sup>19</sup>

La estrategia sintética más empleada para obtener compuestos con interacciones Au(I)...Ag(I) se basan en el empleo de ligandos polidentados, que puedan actuar como puente entre ambos centros.<sup>20</sup> De este modo, las interacciones metalofílicas originadas estarán regidas por la geometría de los ligandos. Un ejemplo que mostraría esta vía sintética podría ser la reacción de complejos de oro(I), como  $[Au(L-L)_2]^+$ , con sales de plata(I), como  $AgCF_3SO_3$ <sup>21</sup> o  $AgOCIO_3$ .<sup>22</sup>

Otra estrategia menos empleada, consiste en una reacción ácido-base entre un precursor de Au(I) aniónico y una sal ácida que contenga el otro centro metálico.<sup>19</sup> Así, este método de síntesis ha sido ampliamente empleado por nuestro grupo de investigación<sup>21</sup> y es el que se aplica en este trabajo.

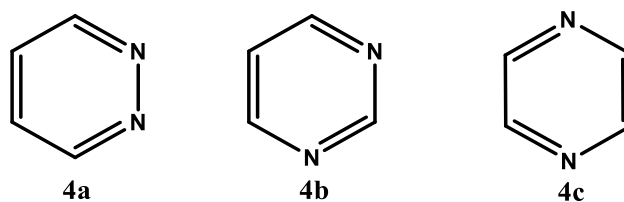
De esta forma, utilizando un precursor aniónico del tipo (bis(perhalofenil)aurato(I)) y una sal ácida de plata, obtendremos unos polímeros formados por unidades tetranucleares del tipo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4]_n$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ). Estos derivados tienen un especial atractivo, ya que las unidades  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$  se encuentran unidas a través de interacciones  $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$  no soportadas. Además, dentro de esas mismas unidades se pueden llegar a observar otro tipo de interacciones como son las  $\text{Ag(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ . Este tipo de compuestos son susceptibles de reaccionar con ligandos N-dadores, en este caso diazinas, para formar compuestos de estequiometría  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4\text{L}_x]_n$  (**figura 3**), gracias a las vacantes coordinativas de los centros de Ag(I).



**Figura 3.** Polímero formado por unidades  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4\text{L}_2]$

### 2.3 Diazinas

Los ligandos nitrógeno dadores que se van a emplear en este trabajo son diazinas (**figura 4**), concretamente piridazina (**4a**) y pirimidina (**4b**). Estas moléculas son isoelectrónicas con el benceno, presentando una deslocalización electrónica muy similar, pero distorsionada por la presencia de los nitrógenos.<sup>23</sup>



**Figura 4.** Piridazina (**4a**), pirimidina (**4b**) y pirazina (**4c**)

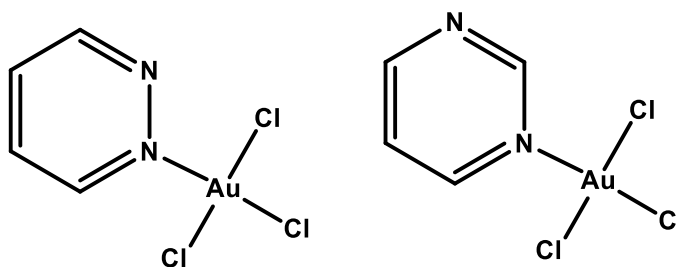
En cuanto a las características de los ligandos empleados en este trabajo, la piridazina presenta un mayor punto de fusión, debido a la atracción intermolecular que se origina por la presencia de dipolos permanentes, ya que es la que mayor momento dipolar presenta (3.9 Debye, mientras que la pirimidina tiene 2.4 Debye).<sup>24</sup> Además, la basicidad también es mayor cuando los nitrógenos se encuentran en posiciones contiguas, ya que le permite estabilizar el ion correspondiente con mayor facilidad.

Particularmente, la piridazina fue descubierta a finales del siglo XIX,<sup>25,26</sup> aunque hasta los años 50 no fue investigada en profundidad. En la actualidad se emplean compuestos de este tipo para una gran variedad de medicamentos: analgésicos,<sup>27</sup> anticancerígenos, sedantes, etc.<sup>28</sup>

Por su parte, la pirimidina forma parte de 3 compuestos muy presentes en los seres vivos: timina, citosina y uracilo, las denominadas bases pirimidínicas. Estas van a formar nucleótidos y con los correspondientes formados por las bases púricas constituirán el ADN y ARN.

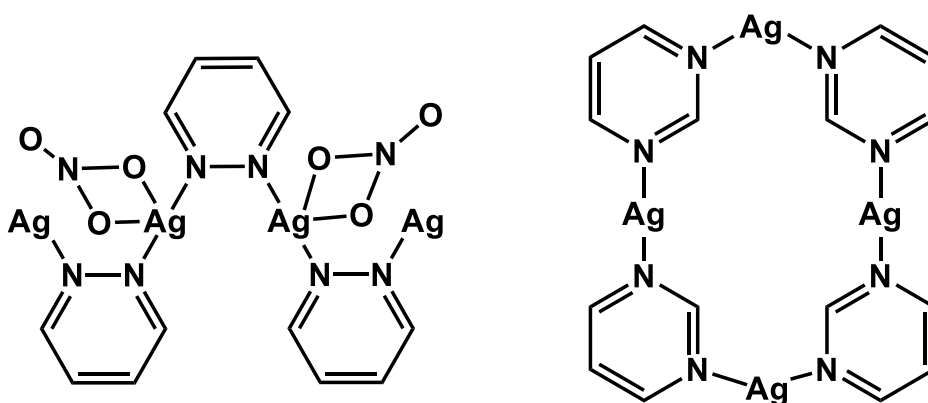
Las diazinas tienen una gran capacidad coordinativa y son capaces de enlazarse, casi siempre a través el nitrógeno, a distintos metales. El problema es que el oro(I) es un centro metálico “blando”, mientras que los ligandos N-dadores son “duros”. Sin embargo, la formación de interacciones metálicas puede favorecer la estabilización de este tipo de compuestos.

En ningún caso han sido descritos compuestos heterometálicos de oro y plata con los ligandos diazinas, aunque si homometálicos. Así, hay derivados de oro con ambos ligandos, pero en estos, los centros metálicos presentan un estado de oxidación +3 y solo se coordinan a través de un nitrógeno (**figura 5**).<sup>29</sup>



**Figura 5.** Únicos compuestos con enlaces Au-pdz y Au-pym

El caso de la plata es diferente, ya que tiene una mayor tendencia a coordinarse a los átomos de nitrógeno. Tal es así, que la unión a piridazina y pirimidina da lugar a gran variedad estructural, desde la formación de dímeros discretos, a la formación de cadenas poliméricas, pudiendo actuar estos ligandos como puentes entre los centros de Ag(I) (**figura 6**).<sup>30,31</sup>



**Figura 6.** Ejemplos de compuestos de Ag(I) con piridazina (izquierda) y pirimidina (derecha)

### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS



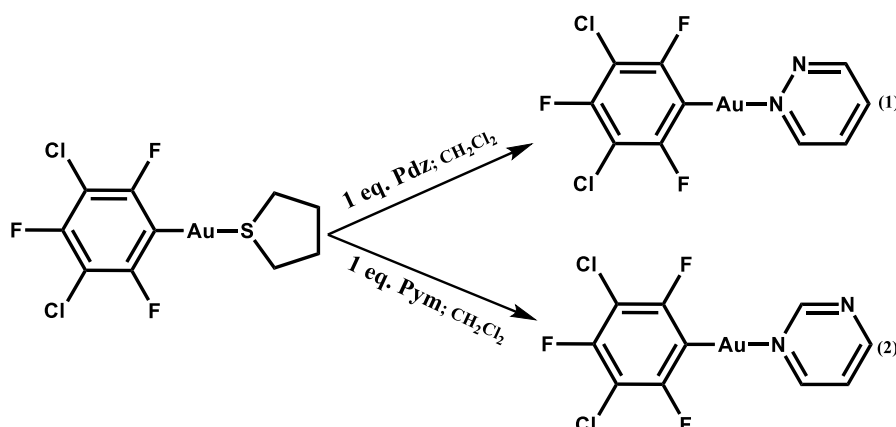
### 3.1 Estudio de compuestos homonucleares de Au(I)

Durante el trabajo fin de grado se llevó a cabo un estudio sobre la influencia que los grupos perhalofenilo en las propiedades ópticas y estructurales de los derivados de la forma  $[\text{AuR}(\text{pdz})]$  ( $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ ) donde el oro presentaba un entorno lineal y se encontraba unido a un grupo perhalofenilo y coordinado a uno de los nitrógenos de la piridazina. Por lo tanto, el siguiente objetivo marcado es estudiar cómo afecta la variación de los ligandos nitrógeno dadores, sustituyendo la piridazina (pdz) por la pirimidina (pym), manteniendo el mismo grupo perhalofenilo, en este caso diclorotrifluorofenilo ( $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ ).

#### 3.1.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de los compuestos

##### $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{L})]$ ( $\text{L}=\text{pdz}$ (1); $\text{pym}$ (2))

La síntesis de ambos compuestos se llevó a cabo mediante la disolución inicial del precursor de oro,  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{tht})]$  en diclorometano y posterior adición de un equivalente del ligando nitrógeno dador (pdz (1); pym(2)). Tras un tiempo de agitación se evapora el disolvente hasta llegar a mínimo volumen (3-5 mL) para una posterior adición de *n*-hexano, lo cual conlleva la aparición de un sólido marrón claro para el compuesto **1** y blanco para el complejo **2**. La reacción que tiene lugar se encuentra representada en la **ecuación 1**. Los derivados sintetizados mediante este método presentan una gran estabilidad al aire y a la humedad, siendo solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, acetona, tolueno, dietiléter, acetonitrilo o tetrahidrofurano, e insolubles en *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.



**Ecuación 1.** Síntesis de los compuestos  $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pdz})]]$  (1) y  $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pym})]]$  (2)

En los espectros de ATR-FTIR se pueden observar las bandas asignadas a la unidad  $[\text{Au}-\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3]$  a  $1598, 774 \text{ cm}^{-1}$  (1);  $776, 1574, 1594 \text{ cm}^{-1}$  (2) y las correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N})$  asociadas a los ligandos diazina a  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (1) y  $1563, 1415 \text{ cm}^{-1}$  (2). En el caso del derivado con piridazina también encontramos la banda asignada a la vibración  $\nu(\text{N}=\text{N})$  a  $974 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>32</sup>

Por otro lado, en el espectro de masa ESI (-) se puede apreciar el pico correspondiente a la unidad  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$  a una relación  $m/z$  de 596,84 (1) y 596,81 (2) y en el espectro ESI (+) el pico asignado a las diazinas protonadas a 81.05 de  $m/z$  en ambos derivados.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , realizados en  $\text{CDCl}_3$ , se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos de los ligandos diazinas a 7.90, 7.95, 9.25 y 9.32 ppm (1) y 7.68, 8.90, 9.06 y 9.38 ppm (2). La presencia de 4 señales de protón en cada derivado contrasta con las señales encontradas en los ligandos libres, 2 para la piridazina y 3 para la pirimidina. Esto indica que los protones que eran equivalentes ya no lo son, lo que nos hace pensar que solo se coordina un centro de oro a cada ligando. Además, en ninguno de los dos casos se encuentran las señales características del ligando tetrahidrotiofeno presente en el precursor, ya que este habría sido desplazado por completo.

Por su parte, en los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$ , realizados en  $\text{CDCl}_3$ , las señales del grupo  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$  se encuentran en posiciones muy similares a las del precursor. La señal correspondiente a los flúor en posición *orto*, se encuentran algo más desapantallada, a  $-89.16$  (1) y  $-89.61$  (2) ppm, mientras que el flúor en posición *para*, sufre el efecto opuesto,  $-116.72$  (1) y  $-116.31$  (2) ppm, tras la coordinación del centro de  $\text{Au}(\text{I})$  a la diazina.



### 3. RESULTADOS

**Tabla 1.** Comparación de los compuestos **1** y **2** con el precursor de oro y las ambas diazinas

Compuesto	Arilo <sup>a</sup>	$\nu(N=N)^{a\ 32}$	$\nu(C=N)^{a\ 32}$	<sup>1</sup> H-RMN <sup>b</sup> $\delta$ / ppm	<sup>19</sup> F-RMN <sup>b</sup> $\delta$ / ppm
Piridazina	-	963	1566	7.46 [t, 2H, H <sub>2,3</sub> ] 9.18 [t, 2H, H <sub>1,4</sub> ]	-
Pirimidina	-	-	1398 1570	7.29 [m, H, H <sub>3</sub> ] 8.70 [d, 2H, H <sub>2,4</sub> ] 9.19 [s, H, H <sub>1</sub> ]	-
[Au(C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )(tht)]	770 1562 1577 1593	-	-	2.22 [t, 2H, H <sub>6,7</sub> ] 3.44 [t, 2H, H <sub>5,8</sub> ]	-116.17 [s, 1F, F <sub>p</sub> ] -89.95 [s, 2F, F <sub>o</sub> ]
(1)	774 1598	974	1570	7.90 [m, 1H, H <sub>3</sub> ] 7.95 [m, 1H, H <sub>2</sub> ] 9.25 [d, 1H, H <sub>4</sub> ] 9.32 [d, 1H, H <sub>1</sub> ]	-116.72 [s, 1F, F <sub>p</sub> ] -89.16 [s, 2F, F <sub>o</sub> ]
(2)	776 1574 1594	-	1415 1563	7.68 [m, 1H, H <sub>3</sub> ] 8.90 [m, 1H, H <sub>2</sub> ] 9.06 [d, 1H, H <sub>4</sub> ] 9.38 [d, 1H, H <sub>1</sub> ]	-116.31 [s, 1F, F <sub>p</sub> ] -89.61 [s, 2F, F <sub>o</sub> ]

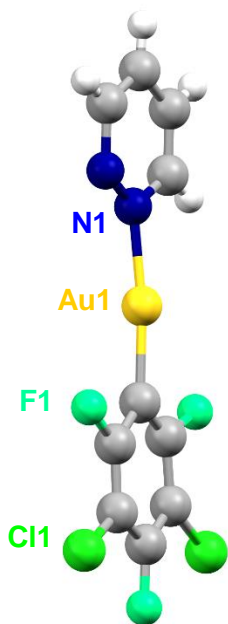
a. Número de onda

b. Disolvente CDCl<sub>3</sub>

### 3.1.2. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{L})]$ (L= pdz (1); pym (2))

Mediante evaporación lenta del disolvente en una disolución del complejo  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pdz})]$  (**1**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se han obtenido monocristales adecuados para su determinación estructural por la técnica de difracción de rayos X. Desafortunadamente no se consiguieron cristales adecuados para el complejo  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pym})]$  (**2**).

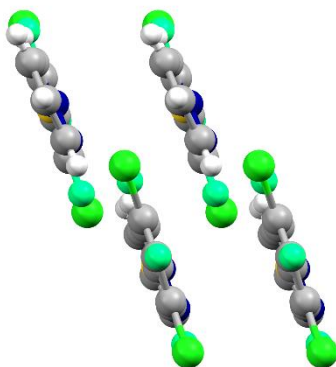
Por su lado, la estructura cristalina obtenida para el compuesto **1** muestra dos unidades moleculares  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pdz})]$  asimétricas, dónde cada oro se encuentra unido al grupo perhalofenilo, presentando una distancia  $\text{Au}(1)\text{-C}(1)$  de 2.01(4) Å y  $\text{Au}(2)\text{-C}(11)$  de 1.94(4) Å, además de coordinarse a un nitrógeno del ligando piridazina, con una distancia  $\text{Au}(1)\text{-N}(1)$  de 2.02(3) Å y  $\text{Au}(2)\text{-N}(3)$  de 2.03(4) Å. Así, el oro tiene un entorno prácticamente lineal, con un ángulo  $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-N}(1)$  de 176.5(12)° y  $\text{C}(11)\text{-Au}(2)\text{-N}(3)$  de 177.5(14)°.



**Figura 7.** Unidad asimétrica del compuesto **1**

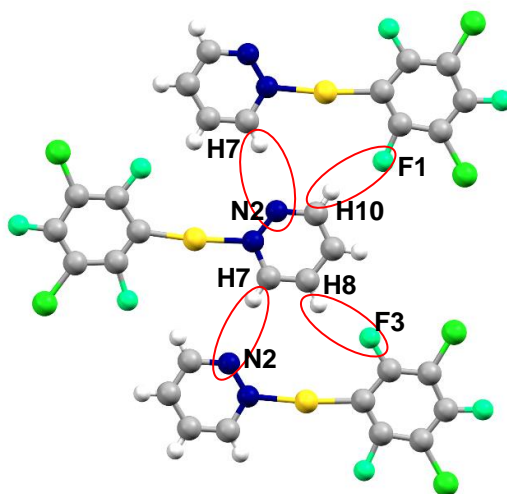
Por otro lado, la expansión de las unidades asimétricas muestra como las unidades  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pdz})]$  más próximas en el espacio adoptan una disposición paralela entre sí (**figura 8**). En esta disposición encontramos que los centros de  $\text{Au}(\text{I})$  se sitúan a una distancia de 3.675 Å, bastante superior a la suma de los radios de Van der Waals (3.32 Å)<sup>33</sup>, y a la de compuestos del tipo

[AuR(L)] (R=perhalofenilo, L=N-dador aromático),<sup>34,35,36</sup> por lo que no se considera que exista una interacción no soportada entre ambos centros metálicos. Además, los anillos aromáticos no se encuentran coplanares, lo que impide una posible interacción entre los mismos.



**Figura 8.** Disposición estructural de moléculas contiguas en el compuesto **1**

Por último, comentar que todos los hidrógenos de la piridazina, menos el situado en posición *para* al oro, presentan enlaces de hidrógeno. Los situados en la posición *meta* lo disponen con átomos de flúor de las moléculas contiguas, la primera con una distancia H(8)-F(3) de 2.258 Å y un ángulo de C(8)-H(8)-F(3) de 139.66°, mientras que la segunda presenta una distancia H(10)-F(1) de 2.368 Å y un ángulo C(10)-H(10)-F(1) de 139.68°. El tercer enlace se establece entre el hidrógeno en posición *orto* y un nitrógeno del ligando piridazina de una molécula adyacente (idéntico al que presenta el N de la molécula estudiada), situándose a una distancia H(7)-N(2) de 2.457 Å y un ángulo C(7)-H(7)-N(2) de 155.78°.

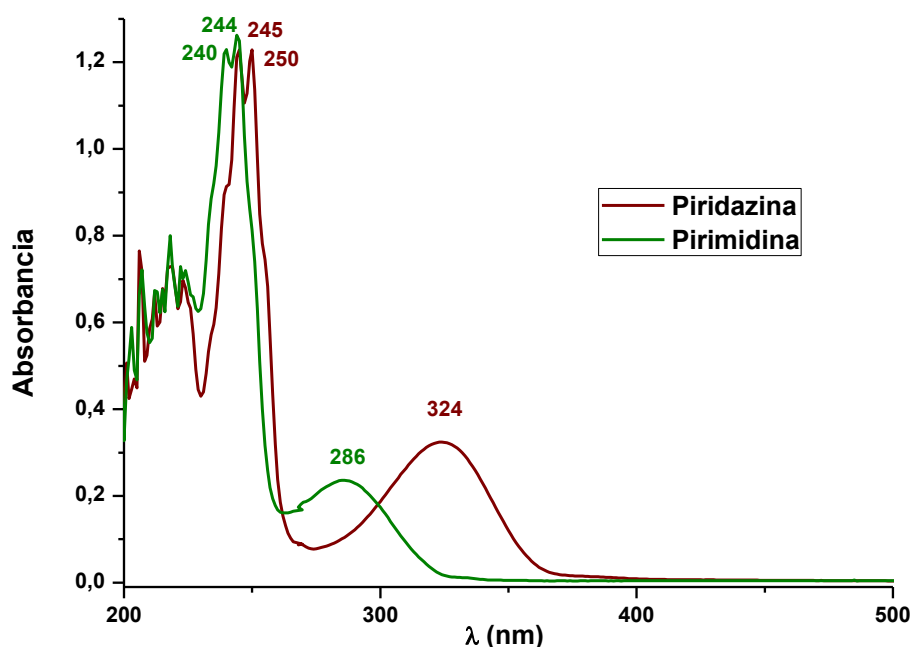


**Figura 9.** Representación de los enlaces de hidrógeno presentes en el complejo [Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pdz)] (**1**)

### 3.1.3 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{L})]$ ( $\text{L} = \text{pdz}$ (1); $\text{pym}$ (2))

Las diazinas son un tipo de ligandos aceptores de densidad electrónica que tienen la capacidad, gracias a los orbitales  $\pi$  que poseen, de alojar la densidad electrónica proveniente del grupo perhalofenilo en una posible transferencia de carga. Esto puede otorgar a los compuestos unas propiedades ópticas muy interesantes, las cuales se van a estudiar a continuación.

Los espectros de UV-Vis en disolución se realizaron en diclorometano, con una concentración de  $5 \cdot 10^{-4}$  M para las diazinas y una concentración de  $5 \cdot 10^{-5}$  M para el precursor de oro y los compuestos **1** y **2**.



**Figura 10.** Espectros de absorción UV-Vis de la piridazina (marrón) y pirimidina (verde) libres en diclorometano

**Tabla 2.** Máximos de absorción y coeficientes de absorción para los ligandos diazina

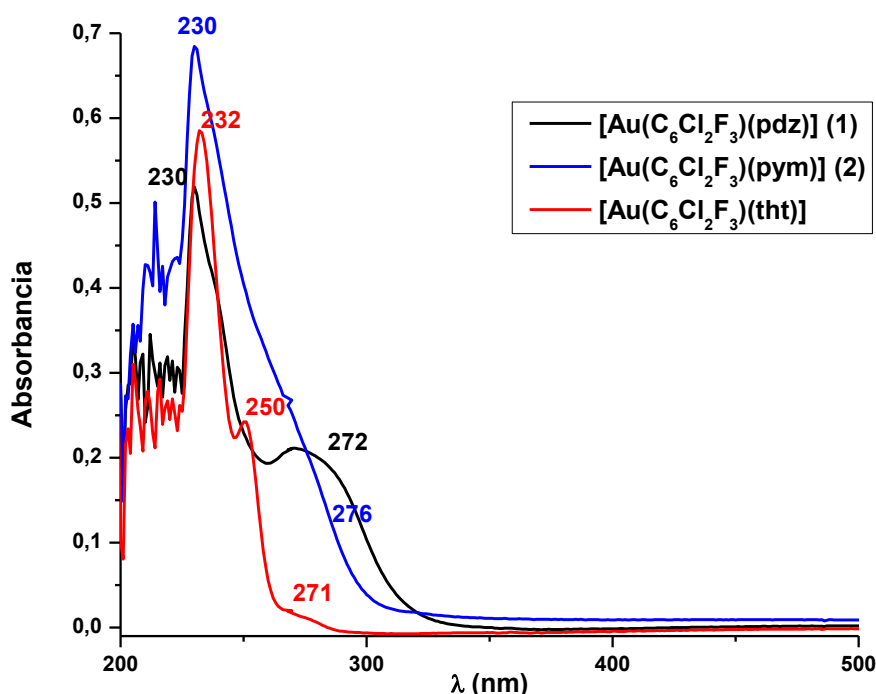
	Piridazina			Pirimidina		
Max $\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	245	250	324	240	244	286
$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	2230	2230	<1000	2383	2446	<1000

En la **figura 10**, se puede observar las diferencias que existen en los espectros de absorción de ambos ligandos, situándose las bandas de la pirimidina (240, 244 y 286 nm) a mayor energía que las correspondientes a la

piridazina (245, 250 y 324 nm) encontrándose la mayor diferencia en la banda de absorción menos energética. Estas absorciones se asignan a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  localizadas en los anillos aromáticos de las moléculas diazina.

Los espectros de absorción UV-Vis en disolución de los complejos **1** y **2**, muestran una banda intensa de alta energía cercana a 230 nm, la cual es común para ambos y para el precursor, por lo que se podría asignar a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  localizadas en el anillo de grupo perhalofenilo o transiciones en las unidades  $[\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3\text{-Au}]$ . Por otro lado, en los nuevos compuestos se observa la aparición de un hombro de menor energía, alrededor de 275 nm, que podría asignarse a nuevas transiciones que involucran al ligando diazina correspondiente.

Una diferencia entre ambos derivados es que el límite de la banda de absorción de menor energía del compuesto  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pdz})]$ , se extiende hacia mayores longitudes de onda, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que la piridazina libre presenta la banda de menor energía a mayores longitudes de onda (324 nm) que la correspondiente al ligando pirimidina libre (286 nm) como se mostraba en la **figura 10**.

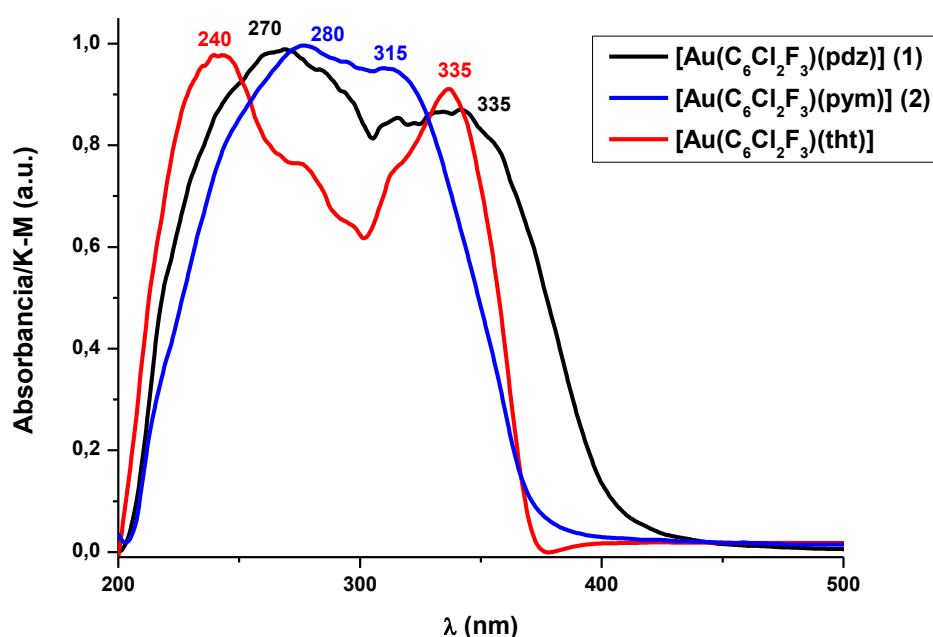


**Figura 11.** Espectros de absorción UV-Vis del compuesto **1** (negro), **2** (azul) y del precursor de oro (rojo)

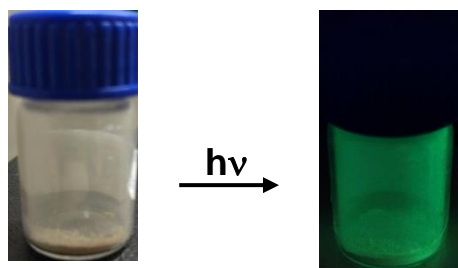
**Tabla 3.** Máximos de absorción y coeficientes de absorción para el precursor de oro y los derivados 1 y 2

	<b>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(tht)]</b>			<b>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pdz)] (1)</b>		<b>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pym)] (2)</b>	
<b>Max <math>\lambda_{\text{abs}}</math> (nm)</b>	232	250	271	230	272	230	276
<b><math>\epsilon</math> (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)</b>	11716	4849	<1000	10232	4153	13692	4073

Se realizaron también los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido para los complejos **1** y **2** (**figura 12**). Así, para compuesto [Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pdz)] (**1**), encontramos dos máximos de absorción a 270 y 335 nm, presentando un perfil muy similar al del precursor de oro(I), pero desplazado hacia menores energías al coordinarse la piridazina. En el caso del segundo derivado, [Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pym)] (**2**), aparecen 2 bandas muy cercanas en energía, con máximos a 280 y 315 nm con un perfil distinto al del precursor, sin embargo, el límite de la banda de absorción se mantiene muy similar en ambos casos.

**Figura 12.** Espectro de absorción UV-Vis en estado sólido normalizado de los compuestos **1** (negro) y **2** (azul) y de [Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(tht)] (rojo)

En cuanto a las propiedades luminiscentes, el compuesto **1** presenta una emisión verdosa cuando es irradiado con luz UV, como puede observarse en la **figura 13**. Por esta razón, se estudiaron los espectros de excitación y de emisión de este complejo en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a 77K.

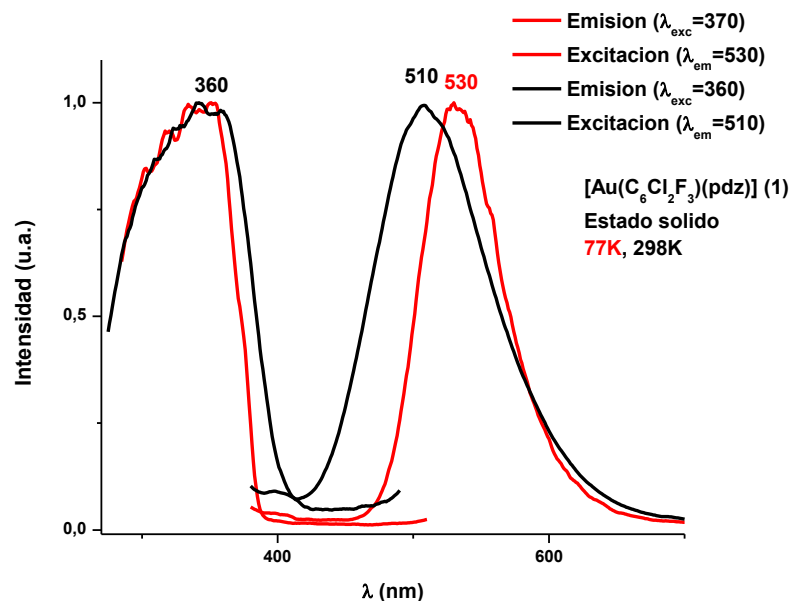


**Figura 13.** Compuesto **1** antes (izquierda) y después (derecha) de ser irradiado con luz UV

Cuando el sólido es excitado con una  $\lambda_{\text{exc}}$  de 360 nm, se observa un máximo de emisión a 510 nm. A su vez, si se registran los espectros a 77K, la banda de excitación es muy similar a la obtenida a temperatura ambiente pero la emisión sufre un efecto batocrómico (**figura 14**). Este desplazamiento hacia menores energías podría deberse a que a bajas temperaturas se produce una contracción en las distancias de enlace de la molécula, o, por otro lado, podría haberse producido un acercamiento de los centros de Au(I) ( $d(\text{Au-Au})$  inicial de 3.6 Å) permitiendo la interacción entre ellos. En el caso de producirse, ésta podría cambiar el origen de la emisión, involucrando a los centros de oro en los orbitales responsables de las propiedades luminiscentes.

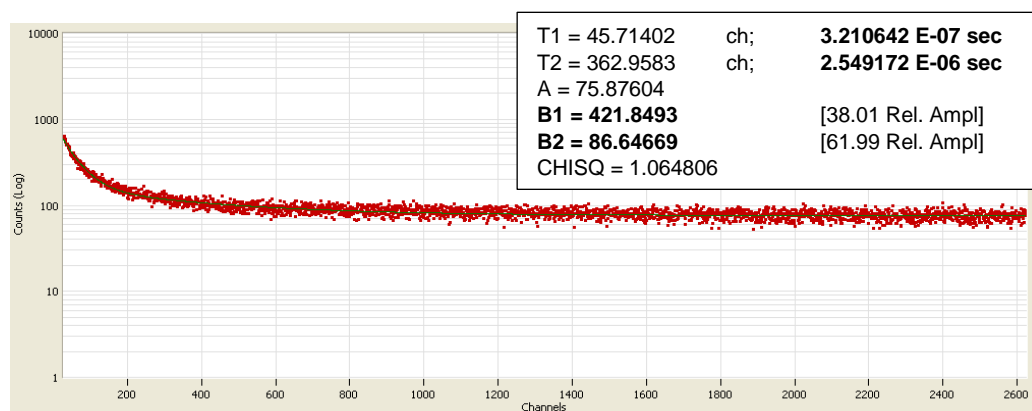
Además, es importante mencionar que una vez que existe interacción entre los átomos de Au(I), y siempre y cuando estos estén involucrados en las propiedades ópticas, cuanto menor sea la distancia entre los mismos, menos energética será la emisión luminiscente, ya que la diferencia energética HOMO-LUMO se reduciría.<sup>8,12</sup>

Se midió el rendimiento cuántico para el complejo **1**, teniendo en cuenta que  $\lambda_{\text{exc}}=360$  nm y  $\lambda_{\text{em}}=510$  nm, obteniéndose un valor del 15.1%.



**Figura 14.** Espectros de excitación y emisión en estado sólido de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pdz})]$  (**1**) a temperatura ambiente (negro) y 77K (rojo)

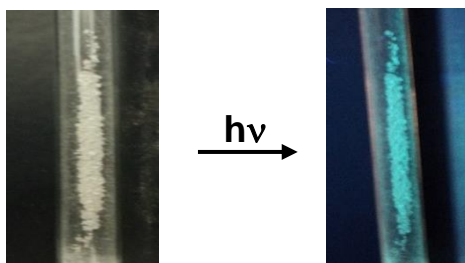
Del mismo modo se midió el tiempo de vida del mismo derivado, empleando como fuente de excitación un nanoled de 370 nm. El decaimiento se ajusta a una función bi-exponencial, donde ambas contribuciones difieren en menos de un orden de magnitud y encontrándose en el rango de los microsegundos (0.321 y 2.55  $\mu\text{s}$ ), como se puede observar en la **figura 15**, obteniéndose un tiempo de vida ponderado de 0.701  $\mu\text{s}$ . A pesar de conocer el tiempo de vida y el desplazamiento de Stokes (8360  $\text{cm}^{-1}$ ), la emisión no se puede asignar de forma inequívoca a un proceso fosforescente o fluorescente, debido al fuerte acoplamiento spin-orbita como consecuencia de la presencia de centros metálicos pesados. Sin embargo, con los resultados teóricos obtenidos en el apartado siguiente, parecen sufrir procesos fluorescentes.



**Figura 15.** Resultados obtenidos en el ajuste del decaimiento en las medidas de tiempo de vida compuesto **1**

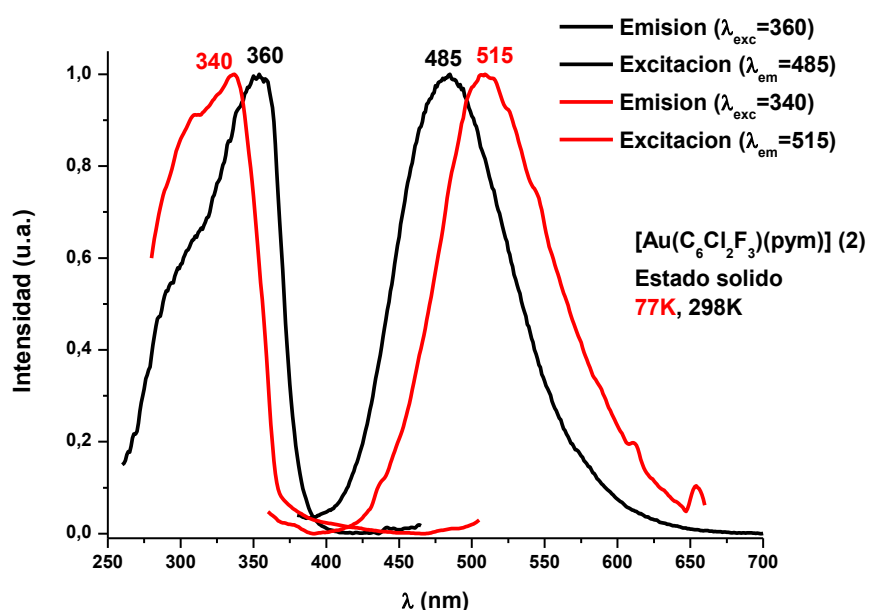


Un estudio similar se ha llevado a cabo con el compuesto  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pym})]$  (**2**), que muestra una emisión verde azulada cuando es irradiado con luz UV, tal y como se observa en la **figura 16**. Al igual que para el compuesto **1**, se registraron los espectros de excitación y de emisión en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77K.



**Figura 16.** Compuesto **2** antes (izquierda) y después (derecha) de ser irradiado con luz UV

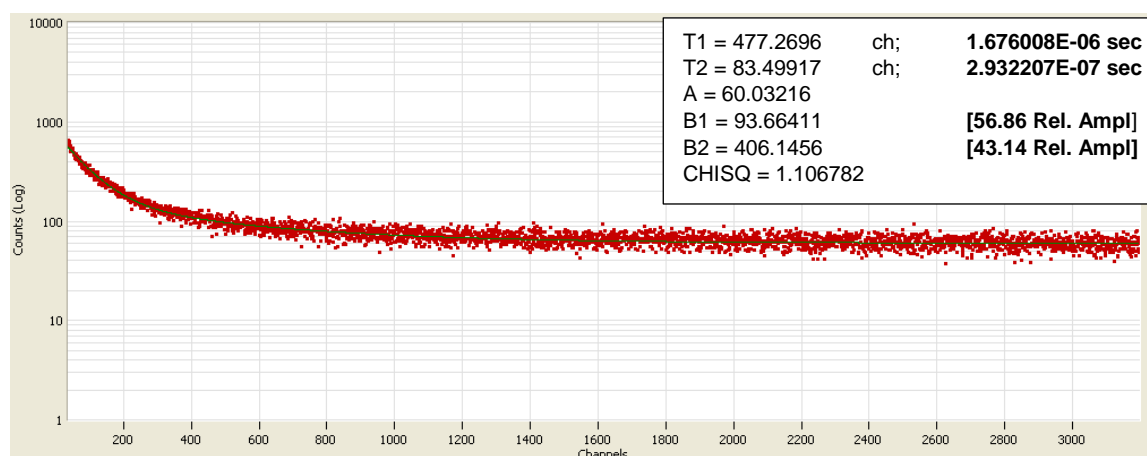
Excitando el complejo **2** con una  $\lambda_{\text{exc}}$  de 360 nm a temperatura ambiente, se detecta una banda de emisión centrada en 485 nm. En cambio, a 77K, el máximo de excitación se localiza a 340 nm, mientras que la banda de emisión está a 515 nm. Las causas del desplazamiento de 30 nm de la banda de emisión al descender la temperatura, podrían tener el mismo origen que las propuestas para el compuesto **1**: un acortamiento en las distancias de enlace de la molécula, o bien, una aproximación a los centros de Au(I), los cuales, al no disponer de su estructura cristalina, no se puede saber si presentan interacción aurofílica a temperatura ambiente



**Figura 17.** Espectros de excitación y emisión en estado sólido de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pym})]$  (**2**) a temperatura ambiente (negro) y 77K (rojo)

De forma similar al compuesto **1**, se midió el rendimiento cuántico de la emisión luminiscente, teniendo en cuenta que  $\lambda_{exc}=360$  nm y  $\lambda_{em}=485$  nm. Así, se obtuvo un valor prácticamente idéntico del 15,0%.

Se estudió el tiempo de vida del complejo **2** empleando como fuente de excitación un nanoled de 370 nm y un máximo de emisión, localizado a 485 nm. El decaimiento se ajusta a una función bi-exponencial, donde ambas contribuciones difieren en menos de un orden de magnitud, perteneciendo al rango de los microsegundos. El primer tiempo es de 1.67  $\mu$ s, y el segundo de 0.293  $\mu$ s, siendo el segundo el que mayor contribución presenta (19%-81%). Así, el tiempo de vida ponderado será de 0.552  $\mu$ s. Al igual que en el compuesto **1**, conocer el tiempo de vida y el desplazamiento de Stokes ( $7159\text{ cm}^{-1}$ ) no permite asignar la emisión, de forma evidente, a un fenómeno fosforescente o fluorescente, debido al acoplamiento spin-órbita. Sin embargo, gracias a cálculos teóricos a nivel TD-DFT, como se estudiará en el siguiente apartado, se podrían asignar a procesos fluorescentes. Estos resultados se recogen en la **figura 18**.



**Figura 18.** Resultados obtenidos en las medidas de tiempo de vida del compuesto **2**

De este modo, los resultados obtenidos hasta el momento indican que el empleo del ligando piridazina da lugar a emisiones menos energéticas (510 nm) que su homólogo con el ligando pirimidina (485 nm).

Los resultados para ambos compuestos se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 4.** Resumen de los resultados obtenidos para las propiedades ópticas de los compuestos **1** y **2**

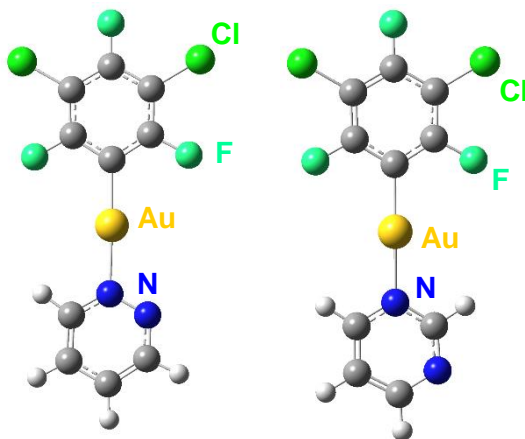
		<b>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pdz)]</b>	<b>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pym)]</b>
<b>UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) /nm</b>		230-272	230-276
<b>UV-Vis sólido/nm</b>		270-335	280-315
<b>Luminiscencia/nm</b>	$\lambda_{exc}$ 298K	360	360
	$\lambda_{exc}$ 77K	360	340
	$\lambda_{em}$ 298K	510	485
	$\lambda_{em}$ 77K	530	515
<b>Rendimiento cuántico/%</b>		15.1	15.0
<b>Tiempo de vida/<math>\mu</math>s</b>		0.321-2.55	0.293-1.67

Vistas las diferencias observadas en las propiedades ópticas para complejos que “a priori” presentan estructuras muy similares, se llevaron a cabo cálculos teóricos para profundizar en el origen de sus propiedades fotofísicas.

### 3.1.4 Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{L})]$ ( $\text{L} = \text{pdz}$ (1); $\text{pym}$ (2))

Las emisiones luminiscentes que presentan los compuestos anteriormente descritos pueden estar influenciadas por una serie de factores, que influyen la naturaleza de los ligandos, la geometría entorno al centro de Au(I) o la presencia de interacciones metalofílicas. Así, con el fin de conocer el origen de estas emisiones, se llevó a cabo un estudio computacional a nivel DFT y TD-DFT, analizando tanto la estructura en el estado fundamental, como en el primer estado excitado.

En primer lugar, se realizaron cálculos teóricos de optimización a nivel DFT con Gaussian09, empleando el funcional de intercambio PBE1 y el funcional de correlación PBE (PBE1PBE),<sup>37</sup> para ambos derivados. En el caso del complejo  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pdz})]$  (1), se empleó como punto de partida, para construir el modelo teórico optimizado (**1a**), la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X, mientras que para  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{pym})]$  (2), se construyó un modelo teórico (**2a**) a partir de la estructura del complejo 1, modificando la posición de uno de los nitrógenos en el anillo aromático y se llevó a cabo su optimización completa. Ambos modelos teóricos quedan recogidos en la **figura 19**.



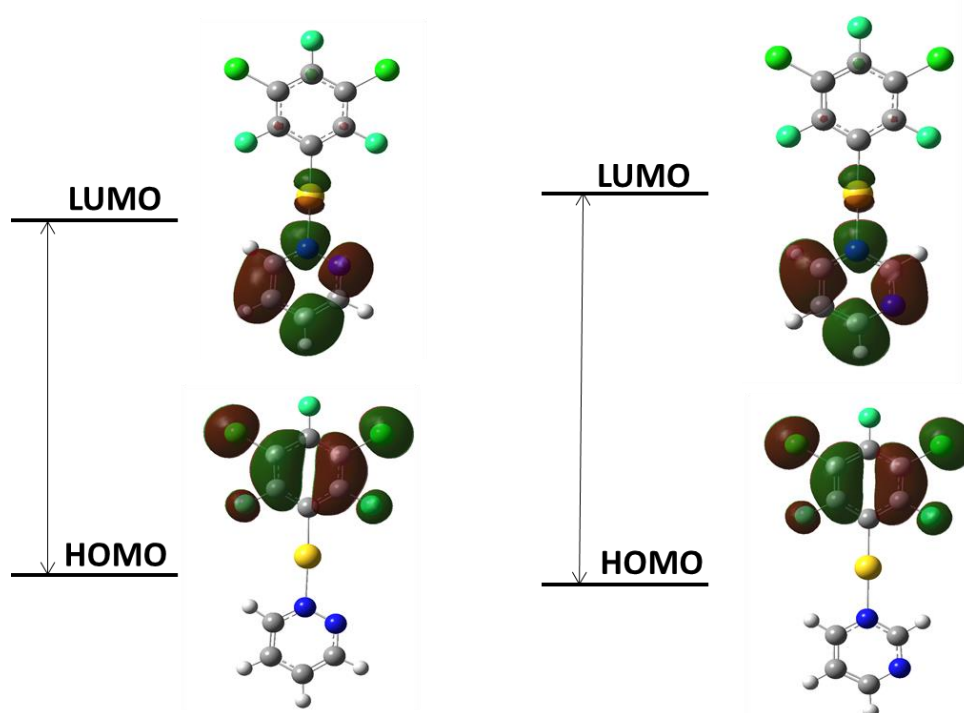
**Figura 19.** Modelos **1a** (izquierda) y **2a** (derecha)

El modelo teórico **1a** es muy similar a la estructura cristalina del complejo 1 y entre los modelos **1a** y **2a** apenas hay diferencias, siendo la más destacada la diferencia de  $1^\circ$  en el ángulo C-Au-N (**tabla 5**). A continuación, se procedió al

análisis de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) para ambos modelos (**figura 20**).

**Tabla 5.** Comparativa de las distancias (Å) y ángulos(°) de la estructura cristalina del complejo **1** y de los modelos optimizados **1a** y **2a**

<b>Complejo</b>	<b>Au-C</b>	<b>Au-N</b>	<b>N-N</b>	<b>C-Au-N</b>	<b>C-C-N-C</b>
<b>Estructura cristalina compuesto 1</b>	1.969	2.034	1.343	173.32	7.12
<b>Modelo 1a</b>	1.999	2.089	1.320	178.19	1.18
<b>Modelo 2a</b>	1.999	2.089	-	179.58	0.16

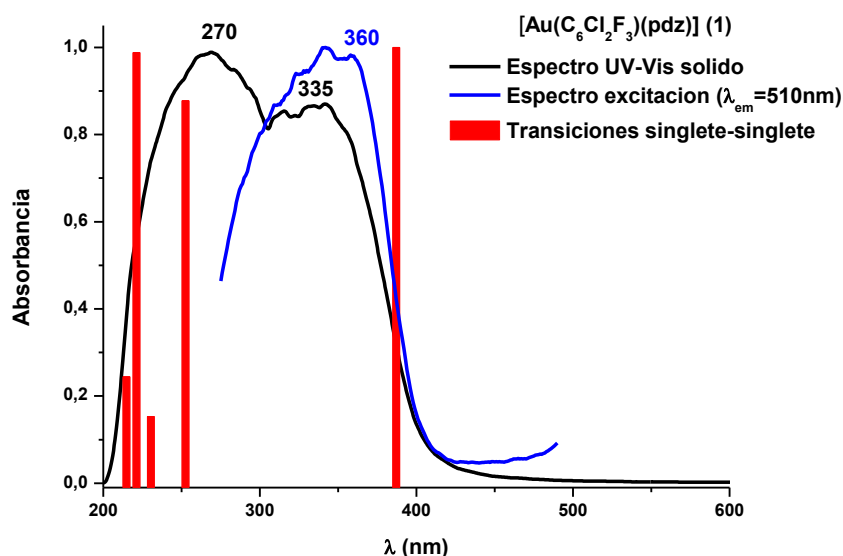


**Figura 20.** Esquema de los orbitales frontera para los modelos optimizados **1a** (izquierda) y **2a** (derecha)

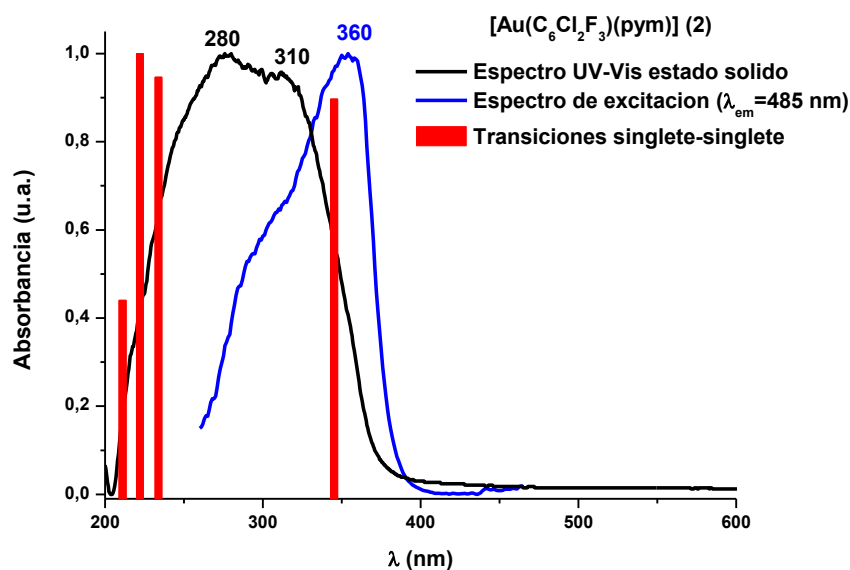
En ambos casos encontramos cómo los orbitales ocupados de mayor energía (HOMO) se encuentran localizados exclusivamente en los grupos diclorotrifluorofenilo (orbitales de carácter  $\pi$ ). Por otro lado, los orbitales vacíos de menor energía (LUMO) están localizados en los anillos de diazina (carácter  $\pi^*$ ), con una pequeña contribución de los átomos de oro en ambos modelos (**1a** y **2a**). Este análisis parece indicar que las propiedades fotofísicas podrían tener su origen en transferencias de carga desde los grupos  $[\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3]^-$ , ricos en

densidad electrónica, a los orbitales  $\pi^*$  vacíos de los ligandos diazina, con una pequeña contribución de los centros de Au(I) en los orbitales de llegada

Una vez obtenidos los modelos optimizados, se llevó a cabo un nuevo cálculo, esta vez a nivel DFT dependiente del tiempo (TD-DFT). Gracias a este tipo de cálculos se podrán estimar las primeras excitaciones singlete-singlete, que permite reproducir el espectro de absorción de los complejos **1** y **2**. Los resultados obtenidos pueden encontrarse representados, junto con los espectros de absorción en estado sólido y de excitación, en las **figuras 21** y **22**.



**Figura 21.** Transiciones singlete-singlete (rojo) junto con el espectro de absorción en estado sólido (negro) y el espectro de excitación (azul) del complejo **1**.



**Figura 22.** Transiciones singlete-singlete (rojo) junto con el espectro de absorción en estado sólido (negro) y el espectro de excitación (azul) del complejo **2**.

Para ambos compuestos encontramos que las excitaciones singlete-singlete reproducen un perfil similar al espectro de absorción UV-Vis en estado sólido. Además, la primera excitación, la cual se podría relacionar con el origen de la luminiscencia, ya que su energía reproduce bastante bien la del espectro de excitación, tiene lugar entre los orbitales HOMO-1, muy similar al orbital HOMO, y LUMO en ambos casos. En las **tablas 6 y 7** podemos encontrar las transiciones singlete-singlete más destacadas por su mayor fuerza del oscilador-

**Tabla 6.** Transiciones singlete-singlete más importantes para el compuesto **1**.

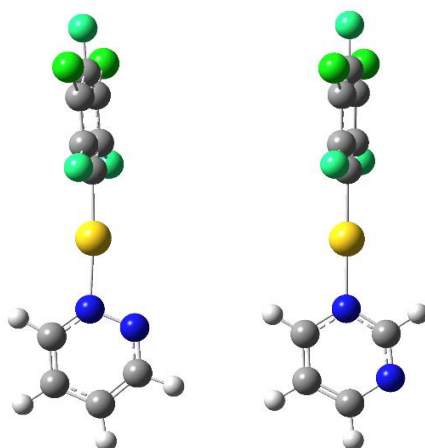
<b>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pdz)] (1)</b>			
<b>Transición</b>	<b>λ/nm</b>	<b>Fuerza del oscilador</b>	<b>Contribuciones</b>
S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub>	387.18	0.1299	HOMO-1 → LUMO (93%)
S <sub>0</sub> → S <sub>11</sub>	252.45	0.1140	HOMO-4 → LUMO (92%)
S <sub>0</sub> → S <sub>16</sub>	230.42	0.0199	HOMO-5 → LUMO+1 (97%)
S <sub>0</sub> → S <sub>21</sub>	221.12	0.1283	HOMO-1 → LUMO+2 (79%)
S <sub>0</sub> → S <sub>24</sub>	214.83	0.0317	HOMO-2 → LUMO+2 (42%) HOMO-1 → LUMO+3 (25%) HOMO-1 → LUMO+5 (25%)

**Tabla 7.** Transiciones singlete-singlete más importantes del compuesto **2**

<b>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(pym)] (2)</b>			
<b>Transición</b>	<b>λ/nm</b>	<b>Fuerza del oscilador</b>	<b>Contribuciones</b>
S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub>	345.16	0.1116	HOMO-1 → LUMO (99%)
S <sub>0</sub> → S <sub>13</sub>	233.82	0.1177	HOMO-3 → LUMO (86%)
S <sub>0</sub> → S <sub>16</sub>	222.07	0.1244	HOMO-5 → LUMO+1 (15%) HOMO-1 → LUMO+2 (73%)
S <sub>0</sub> → S <sub>21</sub>	211.04	0.0548	HOMO-2 → LUMO+2 (88%)

Como se ha comentado en el apartado de las propiedades luminiscentes, para ambos compuestos se propuso que las emisiones eran de carácter fluorescente, donde la vuelta al estado fundamental se produce desde un estado excitado singlete. Con el fin de obtener información relevante sobre la estructura del

estado excitado, se llevó a cabo la optimización del primer estado excitado singlete a nivel TDDFT. Los modelos calculados **1b** y **2b** aparecen representados en la **figura 23**.



**Figura 23.** Modelos optimizados en el primer estado excitado singlete **1b** (izquierda) y **2b** (derecha)

Tal y como puede observarse, los ligandos diazina sufren, en ambos, casos una torsión de casi 90°, hasta situarse de forma perpendicular a los grupos diclorotrifluorofenilo. Por otro lado, las distancias y ángulos de enlace apenas varían entre los modelos del estado fundamental y los modelos del estado excitado, siendo el ángulo C-Au-N del modelo **1b** el que mayor diferencia presenta (**tabla 8**).

**Tabla 8.** Comparativa de las distancias (Å) y ángulos(°) de la estructura cristalina del complejo **1** y de los modelos optimizados **1a**, **1b**, **2a** y **2b**

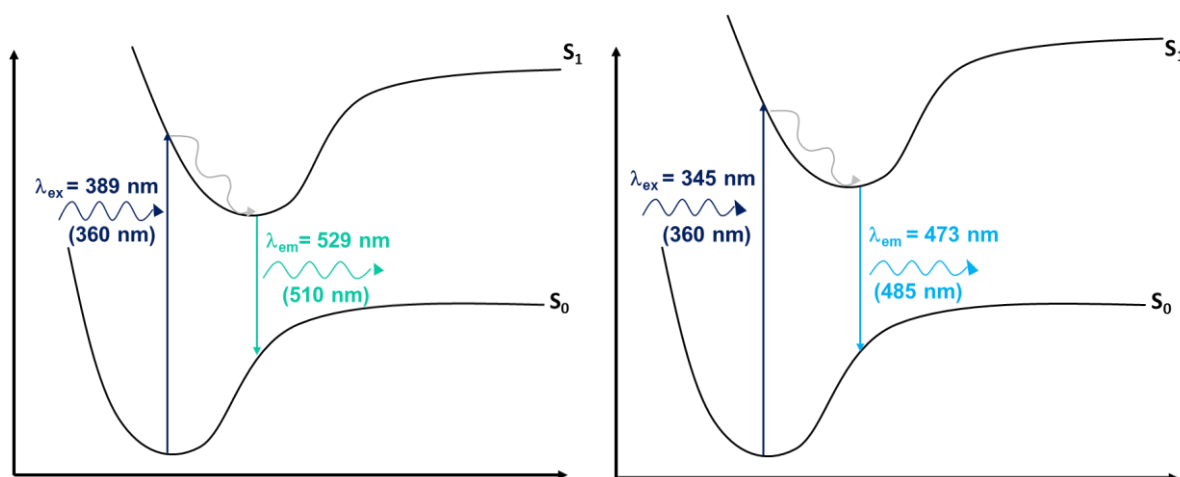
<b>Complejo</b>	<b>Au-C</b>	<b>Au-N</b>	<b>N-N</b>	<b>C-Au-N</b>	<b>C-C-N-C</b>
<b>Estructura cristalina compuesto 1</b>	1.969	2.034	1.343	173.32	7.12
<b>Modelo 1a</b>	1.999	2.089	1.320	178.19	1.18
<b>Modelo 1b</b>	1.963	2.047	1.384	176.59	87.98
<b>Modelo 2a</b>	1.999	2.089	-	179.58	0.16
<b>Modelo 2b</b>	2.017	2.035		179.86	90.14

A partir de los modelos **1b** y **2b** obtenidos, y teniendo en cuenta el principio de Franck-Condon, el cual considera que la transferencia electrónica es mucho



más rápida que la reorganización estructural, se llevó a cabo el cálculo puntual, manteniendo ambas geometrías, en el estado fundamental. De esta forma, la diferencia energética entre ambos modelos en el estado excitado y fundamental se puede relacionar con la energía de emisión fluorescente.

Atendiendo a los resultados obtenidos pueden construirse los siguientes diagramas (**figura 24**), donde se representan dichos resultados. En el caso del complejo **1**, la excitación teórica se sitúa a 389 nm, mientras que la emisión es de 529 nm. Por otro lado, el complejo **2** presenta transiciones más energéticas, situándose la excitación a 345 nm y la emisión a 473 nm.



**Figura 24.** Diagramas de energía potencial teóricos para los complejos **1** (izquierda) y **2** (derecha). Valores experimentales representados entre paréntesis

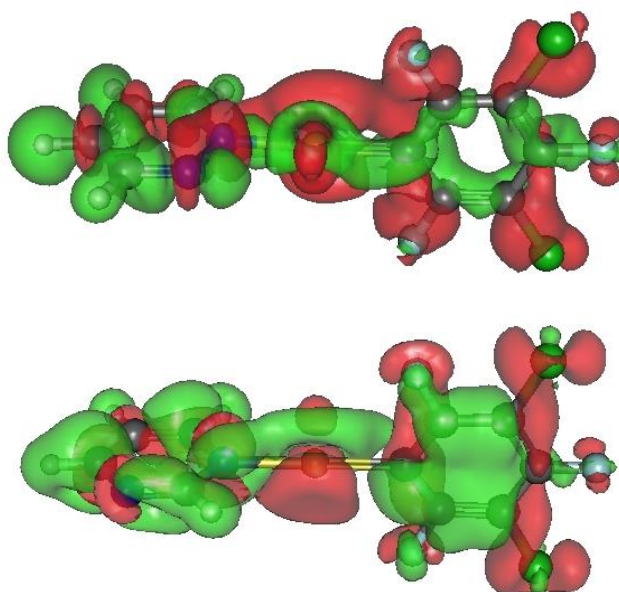
Comparando con los datos obtenidos experimentalmente (**tabla 9**) encontramos que este tipo de cálculo es capaz de representar el comportamiento de estas moléculas adecuadamente ya que la diferencia entre los valores experimentales y teóricos es muy pequeña. Además, tanto en la excitación como la emisión, el complejo con pirimidina presenta transiciones más energéticas que el correspondiente con piridazina, comportamiento similar al obtenido de forma experimental. Por último, comentar que ambas transiciones para el complejo **1** aparecen a menores energías que las experimentales, mientras que para el compuesto **2** es al contrario, situándose en zonas más energéticas.

**Tabla 9.** Comparativa de las longitudes de onda (nm) de excitación y de emisión experimentales con las obtenidas teóricamente

<b>Complejo</b>		$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$
<b><i>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(pdz)] (1)</i></b>	experimental	360	510
	teórico	389	529
<b><i>[Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(pym)] (2)</i></b>	experimental	360	485
	teórico	345	473

Con el fin de confirmar la naturaleza de la emisión luminiscente para ambos complejos, se calcularon las diferencias de densidad electrónica entre el estado excitado y el estado fundamental para los modelos **1b** y **2b**. Así, esta densidad parte, fundamentalmente, desde los grupos diazina (área verde), hacia la zona más electronegativa de la molécula, los halógenos del grupo diclorotrifluorofenilo (área roja). Además, no se puede descartar una pequeña participación del centro de Au(I), ni que la densidad electrónica parta de los anillos de C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub> con carácter  $\pi^*$  (**figura 25**).

De esta forma, se podría confirmar, como origen de la emisión luminiscente, una transferencia de carga desde los ligandos diazina a los grupos perhalofenilo

**Figura 25.** Transiciones de densidad para los complejos **1** (arriba) y **2** (abajo). La densidad electrónica aumenta en las zonas rojas y disminuye en las verdes.

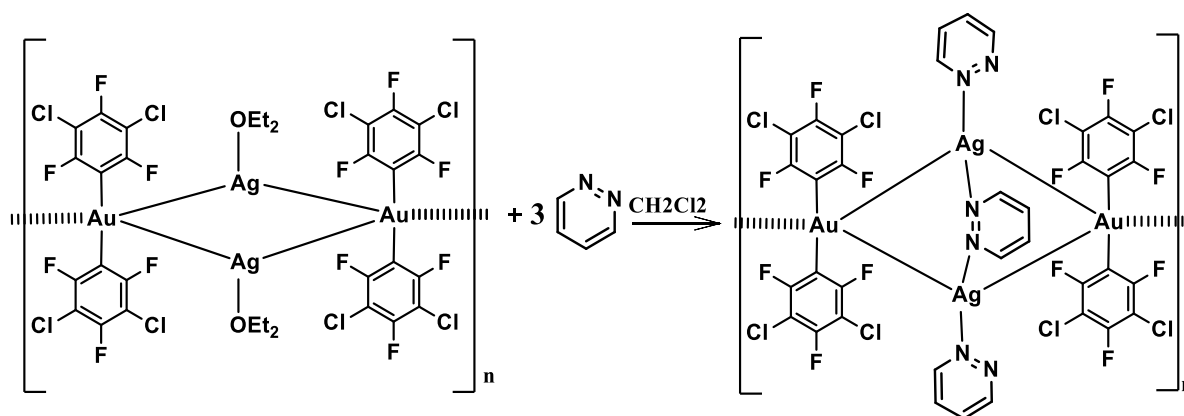
### 3.2 Estudio de compuestos heteronucleares de Au(I) y Ag(I)

Una vez estudiados los compuestos homometálicos de Au(I) con ambos ligandos diazina, nos propusimos evaluar la influencia de este tipo de ligandos sobre moléculas que presenten interacciones metalofílicas. Por ello, y debido a la gran experiencia de nuestro grupo de investigación en compuestos heterometálicos de oro y plata se llevó a cabo la síntesis y el estudio de nuevos derivados basados en el polímero  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4]_n$ , manteniendo el mismo grupo perhalofenilo que en los compuestos homometálicos, y con los ligandos piridazina y pirimidina. Además, en este tipo de compuestos se podrá ver el efecto que producen los disolventes sobre la estructura y las propiedades fotofísicas de los nuevos compuestos.

#### 3.2.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados

##### $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$ (**3**) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (**4**)

A una suspensión del precursor  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ <sup>38,39</sup> en diclorometano, se añaden 3 equivalentes del ligando piridazina, dando lugar a una estequiometría 2:3, Ag:pdz. La mezcla se deja reaccionando 2 horas y se observa como la suspensión inicial (naranja) pasa a un color amarillo como consecuencia de la precipitación el complejo **3**. El sólido es separado por filtración y se lava varias veces con 5 mL de diclorometano, dado que el sólido es insoluble en este disolvente. Así, el complejo **3** es obtenido como un sólido amarillo oscuro. La reacción que tiene lugar se encuentra descrita en la **ecuación 3**. Dicho compuesto es estable al aire, siendo soluble en acetonitrilo y muy poco en disolventes orgánicos como diclorometano y tolueno, mientras que es insoluble en *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.



Ecuación 3. Síntesis del compuesto 3

En el espectro de ATR-FTIR, podemos encontrar a  $778$ ,  $1052$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$  las bandas correspondientes a la unidad  $[Au(C_6Cl_2F_3)_2]^-$ . Por otro lado, asociadas al ligando piridazina, observamos la banda de vibración  $\nu(C=N)$  a  $1567\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la correspondiente a la vibración  $\nu(N=N)$  a  $967\text{ cm}^{-1}$ .

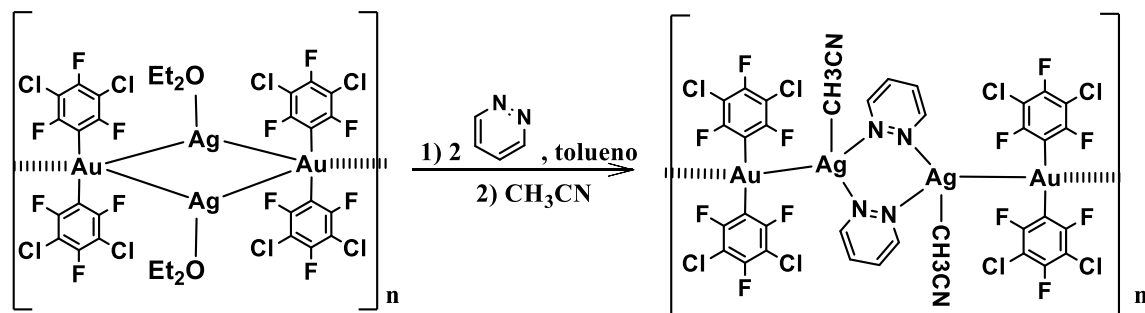
En el espectro de masas ESI (-) podemos observar la unidad  $[Au(C_6Cl_2F_3)_2]^-$ , con una relación  $m/z$  de  $596.84$ , mientras que en el espectro ESI (+) un pico a una relación  $m/z$   $81.05$ , el cual corresponde con el ligando piridazina protonado.

Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^1H$ , realizado en  $CD_3CN$ , se encuentran las señales correspondientes a la piridazina a  $7.56$  y  $9.16\text{ ppm}$ , posiciones muy similares a las del ligando libre. Esto podría indicar un equilibrio entre el  $CH_3CN$  y la piridazina como ligandos coordinados a la plata.

El espectro de RMN de  $^{19}F$ , realizado en el mismo disolvente, muestra las señales correspondientes a los átomos de flúor de los grupos diclorotrifluorofenilo a  $-90.61\text{ ppm}$  (s,  $2F$ ,  $F_o$ ) y  $-121.20\text{ ppm}$  (s,  $1F$ ,  $F_p$ ), señales similares al complejo  $NBu_4[Au(C_6Cl_2F_3)_2]$ , indicando la ruptura de las interacciones  $Au\cdots Ag$  en disolución.

Para la obtención del compuesto 4 se empleará el mismo precursor que para el derivado 3. Así, sobre una suspensión de  $[Au_2Ag_2(C_6Cl_2F_3)_4(Et_2O)_2]_n$  en tolueno, se añade 1 equivalente del ligando piridazina por cada centro de plata, dando lugar a una estequiometría  $1:1$ ,  $Ag:pdz$ . La mezcla se deja en agitación durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra el sólido naranja obtenido. Este es disuelto en  $CH_3CN$  y se deja bajo agitación 10 minutos. Posteriormente, el disolvente es evaporado, obteniéndose un sólido blanco que se lava repetidas veces con  $5\text{ mL}$  de  $n$ -hexano. De esta forma, el complejo 4 se

obtiene como un sólido blanco. La reacción que tiene lugar se encuentra representada en la ecuación 4.



**Ecuación 4.** Síntesis del compuesto 4

El compuesto sintetizado no es estable al aire, tornando a un color anaranjado cuando se expone durante un tiempo no muy prolongado. Esta inestabilidad probablemente sea debida a la pérdida de los ligandos lábiles de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . A pesar de ello, es soluble en acetonitrilo y muy poco en disolventes orgánicos como diclorometano y tolueno, mientras que es insoluble en *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.

En el espectro ATR-FTIR, se pueden observar las bandas características de la unidad  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$  a 773, 1047, 1563 y 1590  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso del ligando piridazina, encontramos la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a 1575  $\text{cm}^{-1}$ , y de  $\nu(\text{N}=\text{N})$  a 974  $\text{cm}^{-1}$ . Además, mencionar también que se pueden distinguir las bandas de vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  del  $\text{CH}_3\text{CN}$  que se coordina a la plata a 2250  $\text{cm}^{-1}$ , 2276  $\text{cm}^{-1}$  y 2306  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de masas ESI (-), se observa el pico correspondiente a la unidad  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$ , a una relación  $m/z$  de 595.83. En el caso del ESI (+), se distingue a 81.05 de  $m/z$  el pico correspondiente a la piridazina protonada.

Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , llevado a cabo en  $\text{CD}_3\text{CN}$ , se distinguen las señales correspondientes a la piridazina a 7.57 y 9.16 ppm, en posición similar al ligando libre, ya que el acetonitrilo puede desplazar al ligando aromático, al igual que en el derivado 3. Las señales correspondientes a los ligandos de acetonitrilo no se pueden distinguir, debido a que el disolvente empleado es  $\text{CD}_3\text{CN}$  y las bandas características solapan.

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , se distinguen las señales correspondientes a los átomos de flúor de los grupos diclorotrifluorofenilo a -90.60 ppm (s, 2F,  $\text{F}_o$ ) y

### 3. RESULTADOS

-121.18 ppm (s, 1F,  $F_p$ ), similares al complejo  $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]$  y al derivado

3. Esto nos indica la ruptura de las interacciones  $\text{Au}\cdots\text{Ag}$  en disolución.

En la **tabla 10** se recogen todos los datos para ambos compuestos.

**Tabla 10.** Comparación de los compuestos **3** y **4** con el precursor  $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2(\text{Et}_2\text{O})]_n$  y la piridazina

Compuesto	Arilo <sup>a</sup>	$\nu(\text{N}=\text{N})^a$	$\nu(\text{C}=\text{N})^a$	$^1\text{H-RMN}^b$ $\delta$ / ppm	$^{19}\text{F-RMN}^b$ $\delta$ / ppm
Piridazina	-	963	1566	7.56 [t, 2H, $\text{H}_{2,3}$ ] 9.16 [t, 2H, $\text{H}_{1,4}$ ]	-
$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$	780 1057 1559 1589	-	-	-	-120.62 [m, 1F, $F_p$ ] -90.32 [t, 2F, $F_o$ ]
(3)	778 1052 1592	967	1567	7.56 [t, 2H, $\text{H}_{2,3}$ ] 9.16 [t, 2H, $\text{H}_{1,4}$ ]	-121.20 [s, 1F, $F_p$ ] -90.61 [s, 2F, $F_o$ ]
(4)	773 1047 1563 1590	974	1575	7.57 [t, 2H, $\text{H}_{2,3}$ ] 9.16 [t, 2H, $\text{H}_{1,4}$ ]	-121.18 [s, 1F, $F_p$ ] -90.60 [s, 2F, $F_o$ ]

a. Número de onda

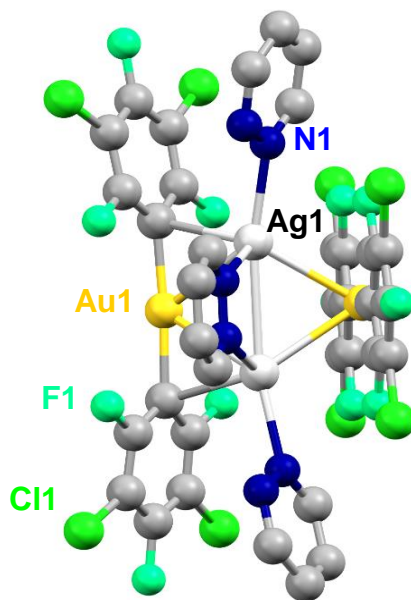
b. Disolvente  $\text{CD}_3\text{CN}$

### 3.2.2 Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$ (**3**) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (**4**)

Mediante evaporación lenta del disolvente de una disolución del complejo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$  (**3**) en diclorometano, se han obtenido monocristales adecuados para su determinación estructural por la técnica de difracción de rayos X. Estos monocristales presentan, además, moléculas de disolvente.

Su estructura cristalina consiste en un polímero monodimensional formado por unidades tetranucleares  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$  característica de estos compuestos.<sup>14d,38</sup> Así, en el complejo **3**, en cada unidad tetranuclear los átomos de oro presentan una coordinación prácticamente lineal con dos grupos perhalofenilo, con ángulos C-Au-C de  $176.1(2)^\circ$  y  $178.2(2)^\circ$ , y que a su vez estas unidades  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]$  se encuentran en una disposición perpendicular entre ellas.

Por otro lado, cada plata está unida a un ligando piridazina terminal y otra a otra molécula de piridazina que actúa como puente entre dos centros de Ag(I), presentando distancias Ag(I)-N dentro del rango  $2.320(4)$  Å y  $2.389(4)$  Å, observándose la distancia más corta para el ligando terminal. La unidad tetranuclear del compuesto se encuentra representada en la **figura 26**.



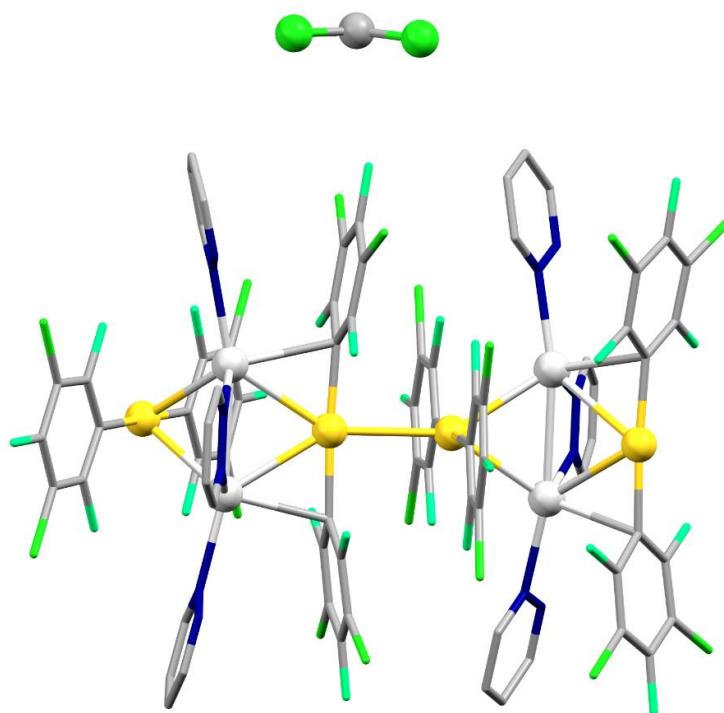
**Figura 26.** Unidad tetranuclear del compuesto **6**

Además, en las unidades tetranucleares los centros de Ag(I) se encuentran a una distancia de  $3.007(7)$  Å (mucho menor que la suma de sus radios de Van der Waals, la cual es de  $3.44$  Å),<sup>33</sup> poniendo de manifiesto la existencia de una interacción  $\text{Ag(I)} \cdots \text{Ag(I)}$ , ligeramente más corta que las observadas para

compuestos similares,<sup>14d,38</sup> posiblemente debido a la presencia del ligando piridazina puente.

Así mismo, cada plata presenta una interacción con el  $C_{ipso}$  de un grupo perhalofenilo a una distancia de 2.558(4) Å. Estas interacciones  $Ag(I) \cdots C_{ipso}$  dan lugar a contactos  $Au(I) \cdots Ag(I)$  no simétricos, ya que solo una de las unidades  $[Au(C_6Cl_2F_3)_2]^-$  que forman los tetrámeros, presenta estas interacciones. Así, las distancias  $Au(I)-Ag(I)$  encontradas en este complejo son 2.781(4) Å y 2.859(4) Å, siendo las más largas, sorprendentemente, las correspondientes a las interacciones no soportadas por el  $C_{ipso}$ .

Estas unidades tetranucleares se encuentran unidas entre sí mediante interacciones  $Au \cdots Au$  no soportadas, dando lugar a la formación de cadenas poliméricas monodimensionales (**figura 27**). Los centros de  $Au(I)$  se encuentran a una distancia de 2.862(3) Å, 0.45 Å inferior a la suma de los radios de Van der Waals (3.32 Å), lo que muestra claramente la presencia de interacciones aurofílicas.



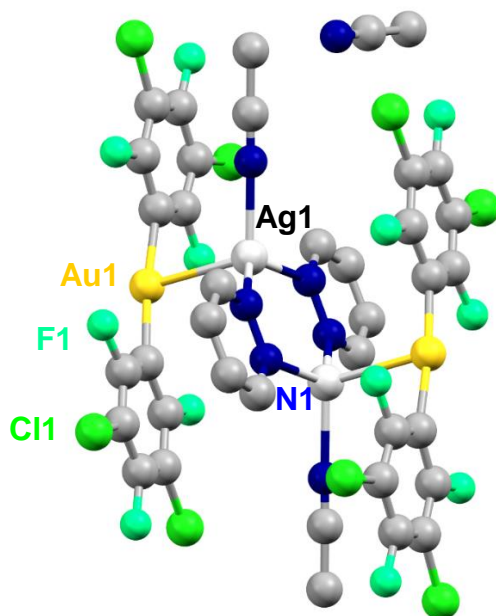
**Figura 27.** Dos unidades monómeras con interacción Au-Au

Procediendo de manera similar con el compuesto  $[Au_2Ag_2(C_6Cl_2F_3)_4(pdz)_2(CH_3CN)_2]_n$  (**4**), se ha determinado su estructura cristalina mediante la difracción de rayos X a partir de los monocristales obtenidos



por evaporación lenta del disolvente en una disolución de este derivado en acetonitrilo.

La estructura cristalina obtenida para el derivado **4** (**figura 28**) muestra una la unidad tetranuclear, formada por dos centros de Au(I) y Ag(I) pero distinta a la del precursor y a la del compuesto **3**. En el caso del compuesto **4**, los átomos de oro interaccionan con un solo centro de Ag(I) y no con 2 como ocurría normalmente en este tipo de complejos. La distancia entre ambos centros metálicos es de 2.796(7) Å, mucho menor que la suma de sus radios de Van der Waals (3.38 Å), lo que confirma la presencia de una interacción metalofílica Au(I)···Ag(I). Así, los centros de oro presentan un entorno lineal unido a dos grupos perhalofenilo, con unas distancias Au(I)-C de 2.046(7) Å y 2.064(7) Å con un ángulo C-Au-C de 174.7(3)°. Además de la interacción Au(I)···Ag(I) existe un contacto Ag(I)···Ag(I) ( $d(\text{Ag(I)}-\text{Ag(I)})=3.415$  Å) soportada por la presencia de 2 ligandos piridazina puente y mostrando distancias Ag-N de 2.280(6) Å y 2.299(6) Å. La plata completa su esfera de coordinación con un ligando acetonitrilo terminal con distancias Ag-N de 2.251(7) Å.

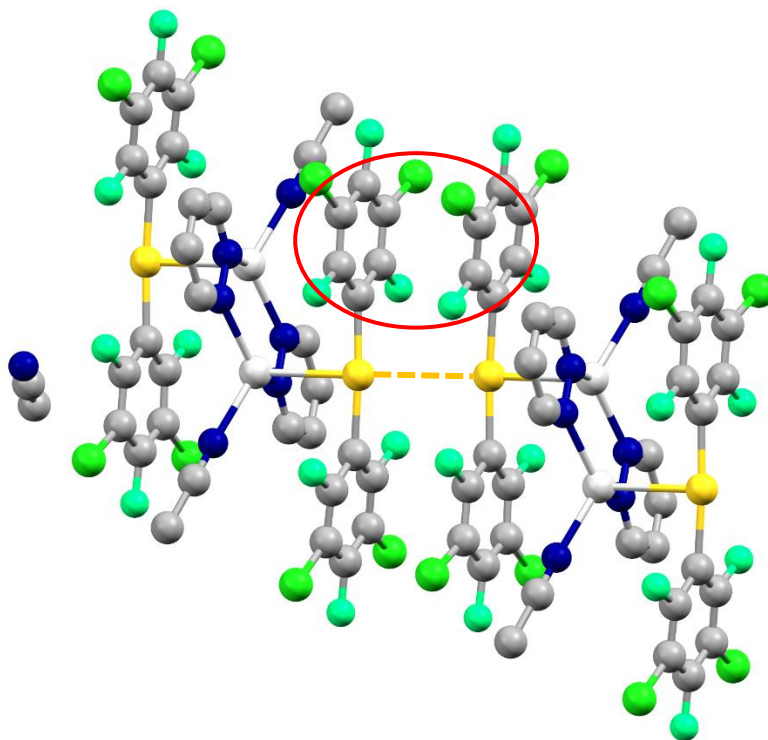


**Figura 28.** Estructura cristalina del compuesto **4** (se han omitido los hidrógenos para una mayor claridad)

La expansión de la unidad asimétrica muestra la formación de cadenas poliméricas (**figura 29**), formadas por las unidades tetranucleares unidas mediante interacciones Au···Au.

Así, los centros de oro se encuentran a una distancia de 3.363(5) Å, ligeramente superior a la suma de sus radios de Van der Waals (3.32 Å) lo que pone de manifiesto que se trata una interacción débil.<sup>40</sup>

Además, la formación de la cadena polimérica viene favorecida por la presencia de una interacción  $\pi$ - $\pi$  entre los grupos perhalofenilo de unidades tetranucleares contiguas. La distancia entre los centroides es de 3.561 Å (ver figura 29)



**Figura 29.** Dos unidades del compuesto **4**, donde se encuentran las interacciones Au-Au y de  $\pi$ -stacking

### 3.2.3 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$ (**3**) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (**4**)

Ambos compuestos presentan emisiones luminiscentes cuando son irradiados con luz UV, por lo que se decidió llevar a cabo un estudio profundo de sus propiedades ópticas.

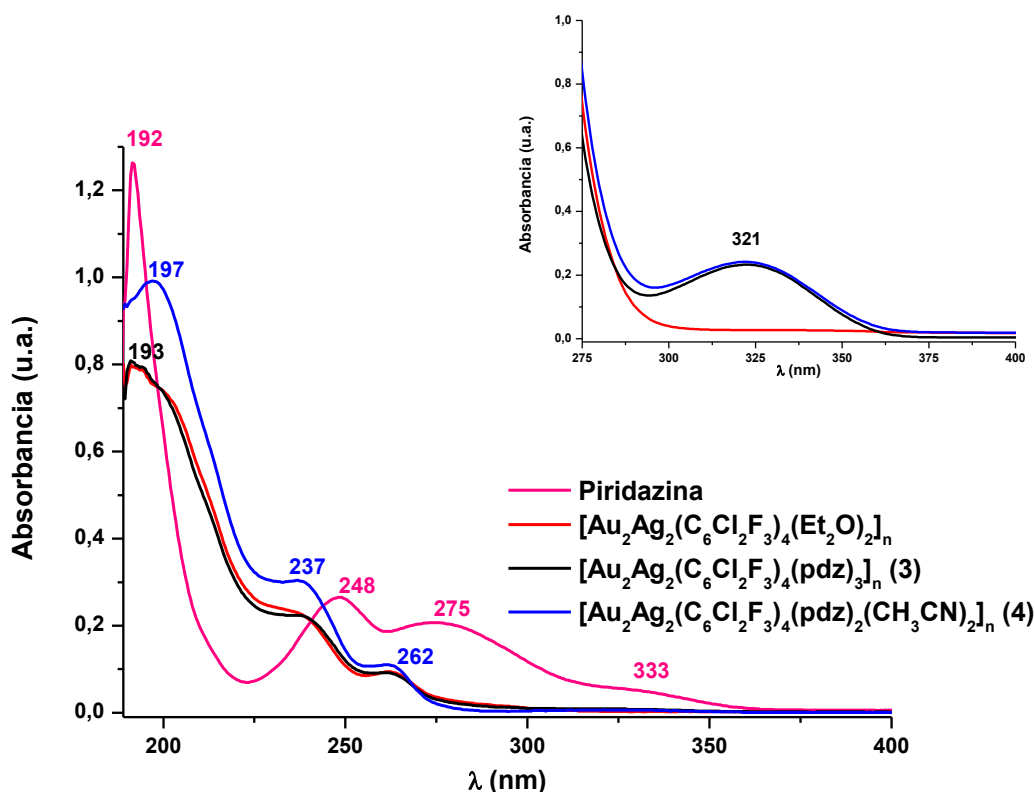
Los espectros UV-Vis en disolución de estos complejos, estos se realizaron empleando acetonitrilo como disolvente, ya que es en el que estos compuestos presentan una mayor solubilidad. Para el ligando piridazina, se empleó una concentración de  $1 \cdot 10^{-4}$  M, mientras que para el precursor y los compuestos **3** y **4**, la concentración fue de  $1 \cdot 10^{-5}$  M. En la **figura 30** se encuentran representados todos los espectros.

En dicha figura se observa como los espectros de los compuestos **3** y **4**, junto con el del precursor de Au(I)-Ag(I), son prácticamente idénticos, con alguna diferencia en los coeficientes de absorción molar. Las bandas de mayor energía, localizadas en torno a 195 nm, se corresponden a transiciones localizadas entre orbitales  $\pi$  de los grupos perhalofenilo mientras que las de menor energía, cercanas a 240 y 260 nm, corresponden a transiciones entre los centros de Au(I) y los orbitales  $\pi^*$  de los grupos diclorotrifluorofenilo.<sup>14b</sup>

Por otro lado, el ligando diazina presenta 4 bandas a 192, 248, 275 y 333 nm que pueden asignarse a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  localizadas en el anillo aromático.

Teniendo en cuenta que los perfiles de las absorciones de los complejos **3** y **4**, así como el del precursor, son muy similares entre sí, se decidió aumentar la concentración de las disoluciones para identificar bandas de absorción asociadas al ligando piridazina.

Así, para los derivados **3** y **4** encontramos una banda muy poco intensa localizada a 321 nm, la cual estaría asociada a la presencia del ligando diazina, ya que esta banda no se observa en el precursor heterometálico, pero si está incluido en el espectro de absorción del ligando (**figura 30**).



**Figura 30.** Espectros de absorción UV-Vis en disolución de la piridazina [ $1 \cdot 10^{-4}$ M] (rosa), del precursor de oro y plata [ $1 \cdot 10^{-5}$ M] (rojo) y de los compuestos **3** [ $1 \cdot 10^{-5}$ M] (negro) y **4** [ $1 \cdot 10^{-5}$ M] (azul). Arriba: espectro de absorción UV-Vis en disolución de **3** [ $5 \cdot 10^{-4}$ M], **4** [ $5 \cdot 10^{-4}$ M] y precursor [ $5 \cdot 10^{-4}$ M]

**Tabla 11.** Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para la piridazina y  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$

	Piridazina				$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$		
Max $\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	192	248	275	333	191	238	262
$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	12600	2650	2070	<1000	75689	21254	8952

**Tabla 12.** Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para los compuestos **3** y **4**

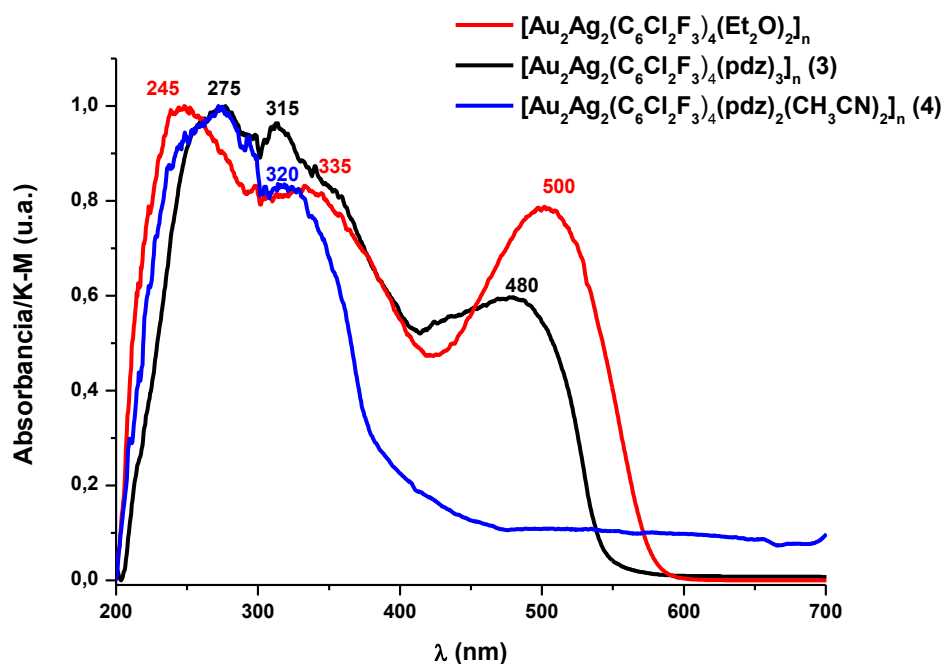
	$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$ ( <b>3</b> )				$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ ( <b>4</b> )			
Max $\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	193	240	262	321	197	237	262	321
$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	79314	20667	8524	<1000	81929	25124	9091	<1000

Siguiendo con el estudio de sus propiedades ópticas, se midieron sus espectros de absorción en estado sólido (**figura 31**).

Para el complejo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$  (**3**) se pueden distinguir 3 máximos de absorción, a 275, 315 y 480 nm, presentando un perfil similar al precursor, pero con ciertos desplazamientos. En estudios previos, las bandas de absorción

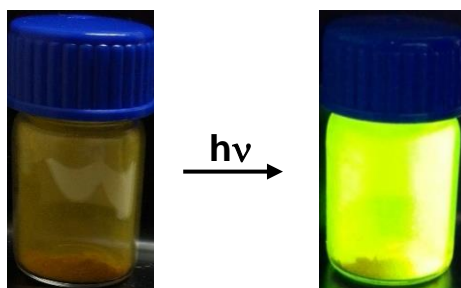
localizadas en torno a 450-550 nm están asociadas a transiciones electrónicas que involucran a las interacciones metalofílicas cuando los complejos presentan una estructura  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$ <sup>41</sup> como la del precursor o la del complejo **3**. Esto estaría de acuerdo con la similitud en las estructuras cristalinas.

Por el contrario, el derivado  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  (**4**), presenta un espectro de absorción totalmente diferente al del precursor y el compuesto **3**. Presenta 2 máximos de absorción, a 275 y 320 nm. Esto puede estar relacionado con las diferencias estructurales observadas en este complejo, en comparación con el complejo **3** y el precursor heterometálico.



**Figura 31.** Espectro de absorción en estado sólido normalizado de  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$  (rojo) y de los compuestos **3** (negro) y **4** (azul)

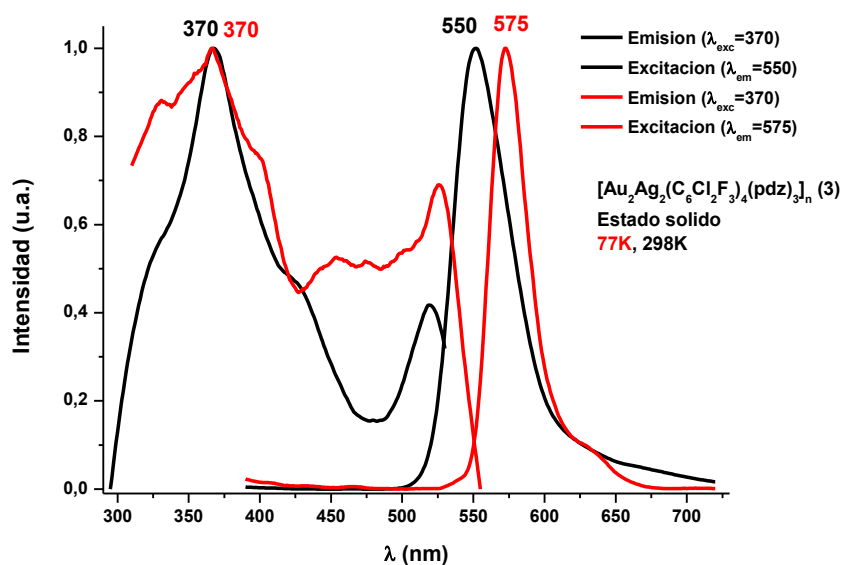
Atendiendo a sus propiedades luminiscentes, el compuesto **3** presenta una emisión amarilla al ser irradiado con luz UV, tal y como se puede observar en la **figura 32**. Se midieron sus espectros de excitación y de emisión en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a 77K.



**Figura 32.** Compuesto **3** antes (izquierda) y después (derecha) de ser irradiado con luz UV

Al excitar el sólido con una  $\lambda_{\text{exc}}$  de 370 nm (máximo de excitación), se observa un máximo de emisión a 550 nm. A bajas temperaturas, la banda de excitación es muy similar a la obtenida anteriormente, sin embargo, la emisión se desplaza a 575 nm. Este efecto batocrómico observado, podría deberse a una contracción de las distancias entre los centros metálicos que sufren al disminuir la temperatura, lo que podría reducir la diferencia energética entre los orbitales responsables de las propiedades luminiscentes, por lo que la emisión se desplazaría hacia menores energías.

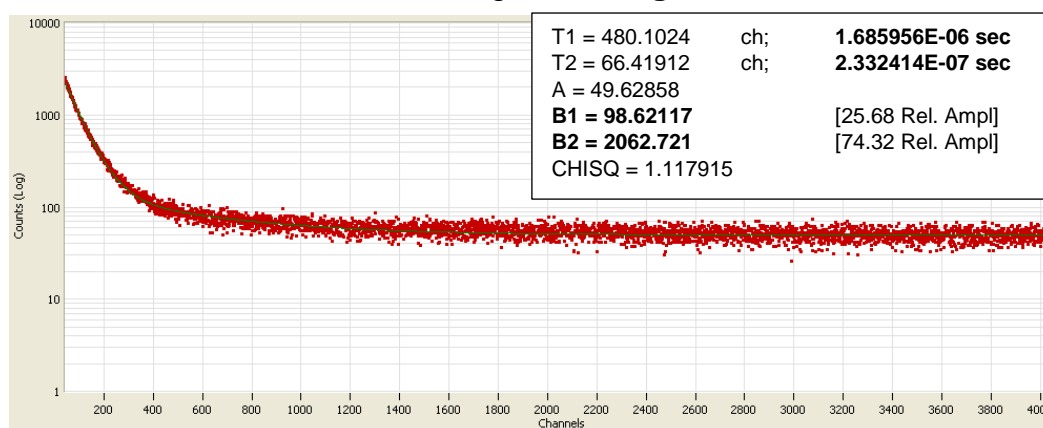
Como puede observarse en la **figura 33**, existen otros máximos relativos tanto a temperatura ambiente como a 77K. Cuando la muestra es excitada a estas energías, la emisión observada es siempre la misma que la obtenida excitando a 370 nm.



**Figura 33.** Espectros de excitación y emisión en estado sólido del compuesto **3** a temperatura ambiente (negro) y 77K (rojo)

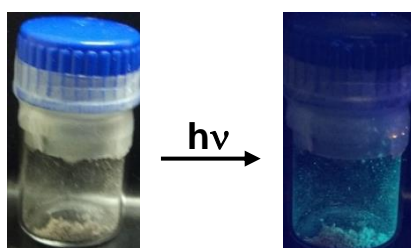
Teniendo en cuenta los máximos de excitación y de emisión a temperatura ambiente (370 y 550 nm respectivamente) se midió el rendimiento cuántico de la emisión, obteniendo un valor del 44.5%, un valor muy alto que se corresponde con la emisión tan intensa observada a simple vista.

Además, se llevó a cabo la medida del tiempo de vida de esta emisión empleando como fuente de excitación un nanoled de 370 nm. El decaimiento recogido se ajusta a una función bi-exponencial, donde ambos tiempos de vida difieren en menos de un orden de magnitud, encontrándose en el rango de los microsegundos. El primero es de 1.69  $\mu$ s con una contribución del 5%, mientras que el segundo es de 0.233  $\mu$ s y una contribución de 95%. Así, el tiempo de vida ponderado correspondiente es de 0.299  $\mu$ s. A pesar del desplazamiento de Stokes ( $8845\text{ cm}^{-1}$ ) y del tiempo de vida obtenido, el gran acoplamiento spin-órbita esperado, debido a la presencia de tantos centros metálicos pesados, no permite la asignación inequívoca de la emisión a un fenómeno fosforescente o fluorescente. Los resultados se recogen en la **figura 34**.



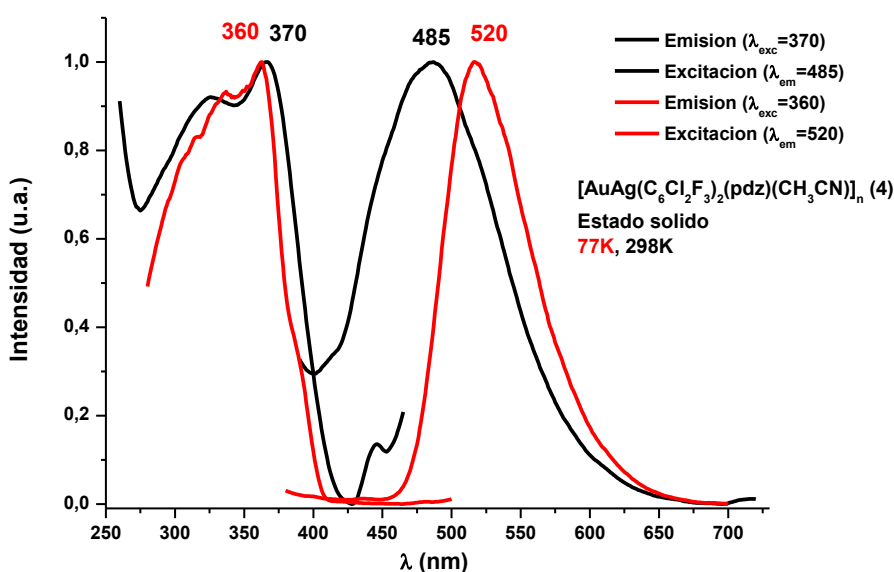
**Figura 34.** Resultados obtenidos en las medidas de tiempo de vida del compuesto **3**

Por su parte, el compuesto  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  (**4**), presenta una emisión verde azulada cuando es irradiado con luz UV, como se puede observar en la **figura 35**. Al igual que para el compuesto anterior, fueron registrados los espectros de excitación y de emisión en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a 77K.



**Figura 35.** Compuesto **4** antes (izquierda) y después (derecha) de ser irradiado con luz UV

Excitando el complejo con una  $\lambda_{\text{exc}}$  de 370 nm, se observa un máximo de emisión de 485 nm. Si se registran a bajas temperaturas, 77K, la banda de excitación es prácticamente idéntica, sin embargo, la emisión sufre un efecto batocrómico (**figura 36**), al igual que el compuesto **3**. Este desplazamiento de 35 nm, podría tener la misma explicación, los metales se encuentran a una menor distancia y esto reduce la diferencia energética entre los orbitales involucrados en la emisión luminiscente



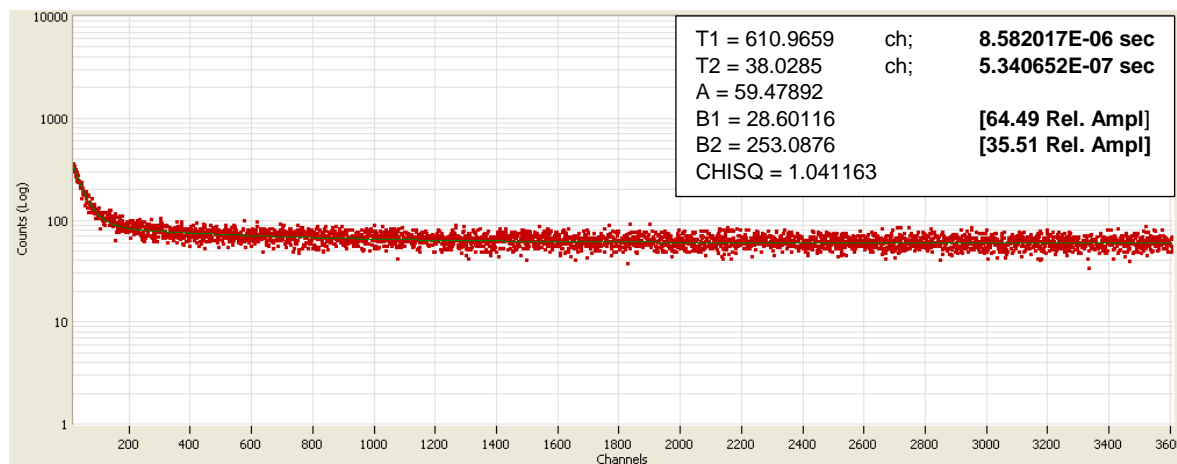
**Figura 36.** Espectros de excitación y emisión en estado sólido del compuesto **4** a temperatura ambiente (negro) y 77K (rojo)

Teniendo en cuenta los máximos registrados para temperatura ambiente,  $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm y  $\lambda_{\text{em}} = 485$  nm, se midió el rendimiento cuántico de la emisión luminiscente. El valor obtenido fue del 4.0%, lo que está de acuerdo con la baja intensidad de la emisión comparada con la del complejo **3**.

Por último, se llevó a cabo el estudio del tiempo de vida de la emisión, empleando como fuente de excitación un nanoled de 370 nm. Los datos obtenidos se ajustan a una función bi-exponencial, donde ambos tiempos de vida difieren en poco más que un orden de magnitud. El primero es de 8.58  $\mu\text{s}$ , mientras que el segundo, es de 0.534  $\mu\text{s}$ , siendo el primero el que mayor contribución presenta (10%-90%). Teniendo esto en cuenta, se obtuvo un tiempo de vida ponderado de 1.35  $\mu\text{s}$ . Al igual que el compuesto anterior, los procesos de emisión no pueden asignarse de forma evidente a un procesos fosforescente



o fluorescente, a pesar de conocer el tiempo de vida y el desplazamiento de Stokes ( $6408\text{ cm}^{-1}$ ), debido al gran acoplamiento spin-órbita. Los resultados se recogen en la **figura 37**.



**Figura 37.** Resultados obtenidos en las medidas de tiempo de vida del compuesto **4**

A modo de resumen, los resultados para los compuestos heterometálicos con el ligando piridazina se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 13.** Resumen de los resultados obtenidos para las propiedades ópticas de los compuestos **3** y **4**

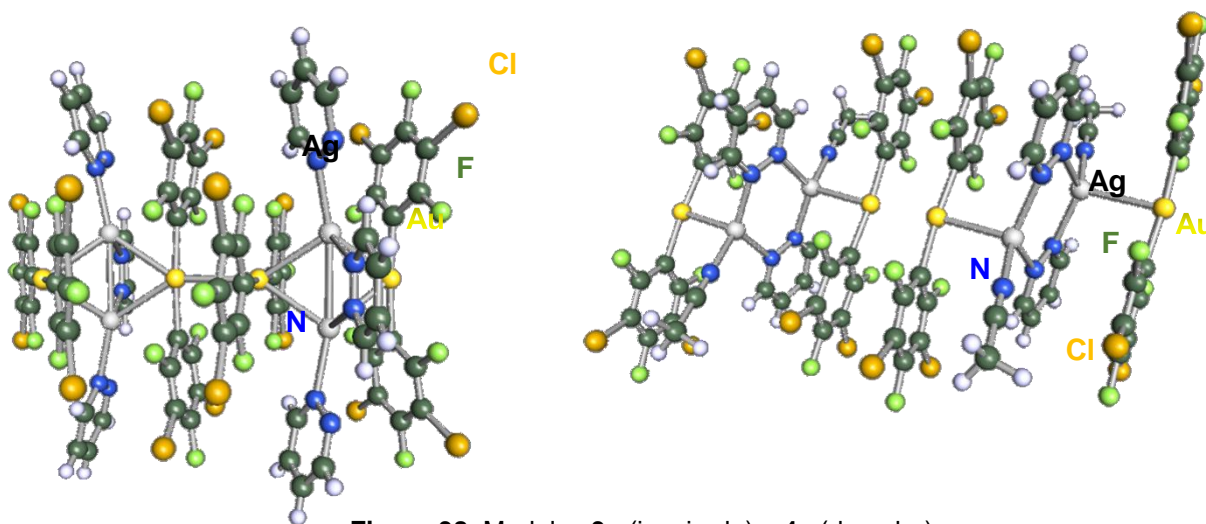
		<b>[Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(pdz)<sub>3</sub>]<sub>n</sub></b> <b>(3)</b>	<b>[Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(pdz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub></b> <b>(4)</b>
<b>UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) /nm</b>		193-240-262-321	197-237-262-321
<b>UV-Vis sólido/nm</b>		275-315-480	275-320
<b>Luminiscencia/nm</b>	$\lambda_{exc}$ 298K	370	370
	$\lambda_{exc}$ 77K	370	360
	$\lambda_{em}$ 298K	550	485
	$\lambda_{em}$ 77K	575	520
<b>Rendimiento cuántico/%</b>		44.5	4.0
<b>Tiempo de vida/<math>\mu</math>s</b>		0.233-1.69	0.534-8.58

Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados experimentales se pone de manifiesto la importancia en la elección del disolvente empleado en la síntesis de los derivados heterometálicos de Au(I)-Ag(I). Estos pueden dar lugar a disposiciones estructurales diferentes e incluso distinta estequiometría para un mismo ligando. Como es de esperar, estos cambios en las estructuras tienen consecuencias directas en las propiedades ópticas de los complejos.

### 3.2.4. Estudio teórico a nivel DFT de los complejos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$ (**3**) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (**4**)

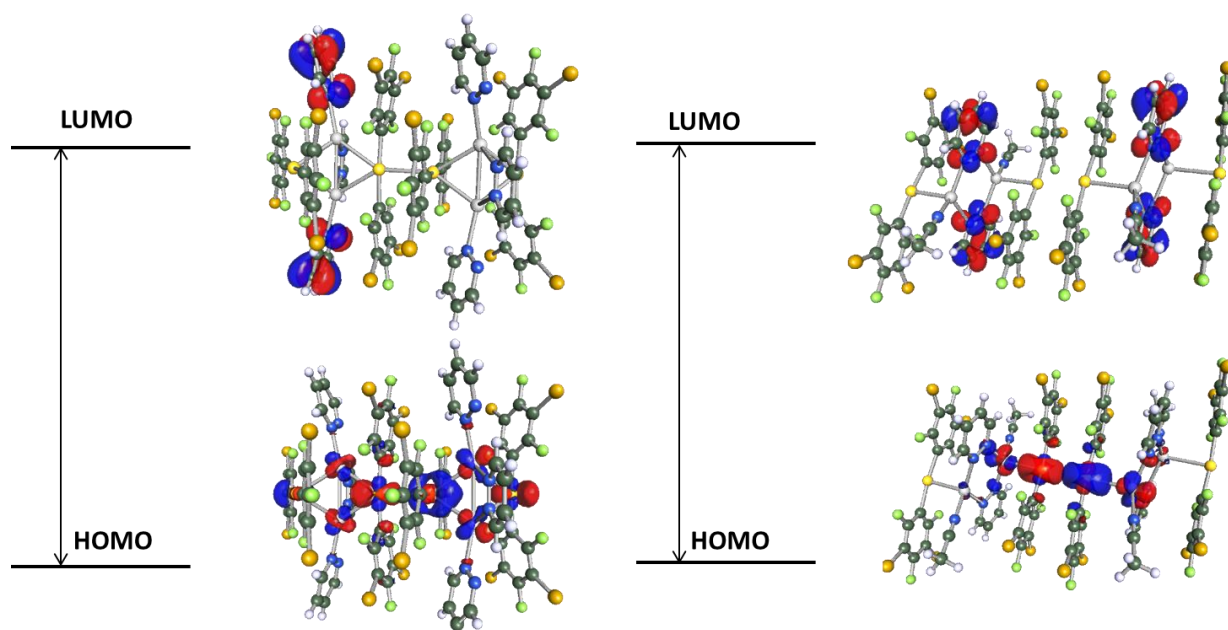
En los apartados anteriores se ha podido comprobar cómo los cambios estequiométricos y estructurales en la unidad tetranuclear,  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$ , tienen una gran influencia en las propiedades ópticas de este tipo de derivados. Así, con el fin de conocer el origen de estas interesantes propiedades y los orbitales involucrados en ellas, se ha llevado a cabo un estudio computacional para los compuestos  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_3]_n$  (**3**) y  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pdz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  (**4**).

Por ello, se realizaron cálculos puntuales a nivel DFT con TURBOMOLE, empleando el funcional PBE,<sup>37</sup> donde se incluye la corrección de dispersión GD3BJ.<sup>42</sup> Para este cálculo se construyeron los modelos teóricos 3a y 4a (**figura 38**) basados en las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X, manteniendo fijas las distancias y ángulos de enlace. En ellos se representan dos unidades tetranucleares, para de este modo poder representar la interacción aurofílica existente, que es la responsable del proceso de oligomerización.



**Figura 38.** Modelos **3a** (izquierda) y **4a** (derecha)

Los resultados obtenidos para ambos modelos se encuentran representados en la **figura 39**.



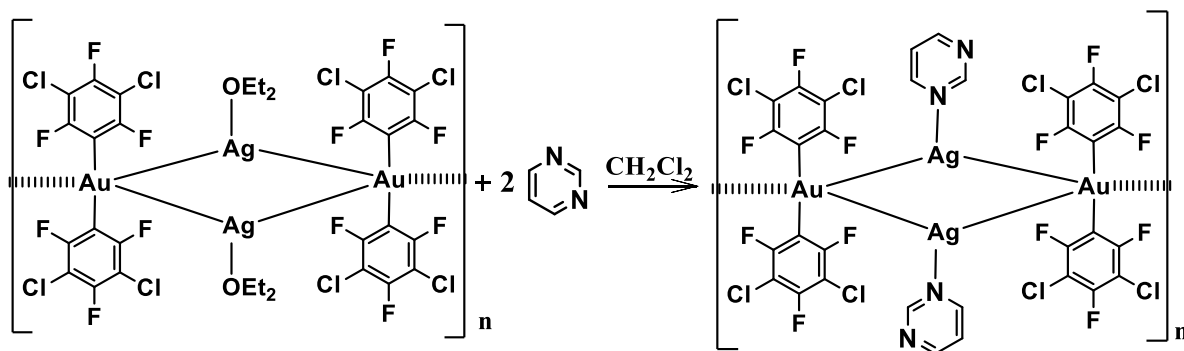
**Figura 39.** Esquema de los orbitales frontera para los modelos **3a** (izquierda) y **4a** (derecha)

Para el modelo **3a** se puede observar como el orbital HOMO se encuentra centrado en los orbitales  $d_{z^2}$  de los metales de la unidad tetranuclear, con una mayor participación de los centros de oro que presentan interacción  $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ . Por otro lado, el orbital LUMO se encuentra localizado exclusivamente en los anillos del ligando piridazina (carácter  $\pi^*$ ). Por lo tanto, y de manera cualitativa, la emisión observada en estado sólido podría atribuirse a una transición electrónica desde los centros metálicos de las unidades tetranucleares a los ligandos piridazina, suponiendo a los orbitales frontera los responsables del comportamiento luminiscente.

En el caso del modelo **4a**, el orbital LUMO es muy similar, localizándose en los ligandos piridazina, sin embargo, el orbital HOMO presenta ciertas diferencias. Así, tiene una mayoritaria participación de los orbitales  $d_{z^2}$  de los centros de  $\text{Au(I)}$  que unen ambas unidades tetranucleares mediante interacciones aurofílicas y una minoritaria de algunos de los átomos de plata. Aunque, a pesar de la diferencia de composición en los orbitales HOMO, las transiciones electrónicas de ambos compuestos parecen tener el mismo origen, siendo una transferencia de carga desde los centros metálicos a los ligandos piridazina.

### 3.2.5 Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$ (5) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (6)

Para la síntesis del complejo **5**, se prepara una suspensión del precursor  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$  en diclorometano, a la que se añaden 2 equivalentes del ligando pirimidina, dando lugar a una estequiometría 1:1, Ag:pym. La mezcla se mantiene 2 horas en agitación observándose como la suspensión inicial (naranja) torna a un color rojo oscuro, debido a la precipitación del compuesto **5**. Tras este tiempo, el sólido resultante es separado mediante filtración, lavando sucesivas veces con 5 mL de diclorometano, dado que el sólido es insoluble en este disolvente. De esta forma, el complejo **5** es obtenido como un sólido rojo oscuro. La reacción que tiene lugar está representada en la **ecuación 5**. El compuesto es estable al aire, es muy soluble en acetonitrilo y parcialmente en diclorometano, mientras que es insoluble en *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.



**Ecuación 5.** Síntesis del compuesto **5**

En el espectro de ATR-IR se pueden distinguir las bandas características de la unidad  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$  a 781, 1557 y 1589  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, se observan las bandas de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , asociadas a la pirimidina, a 1404 y 1557  $\text{cm}^{-1}$ .

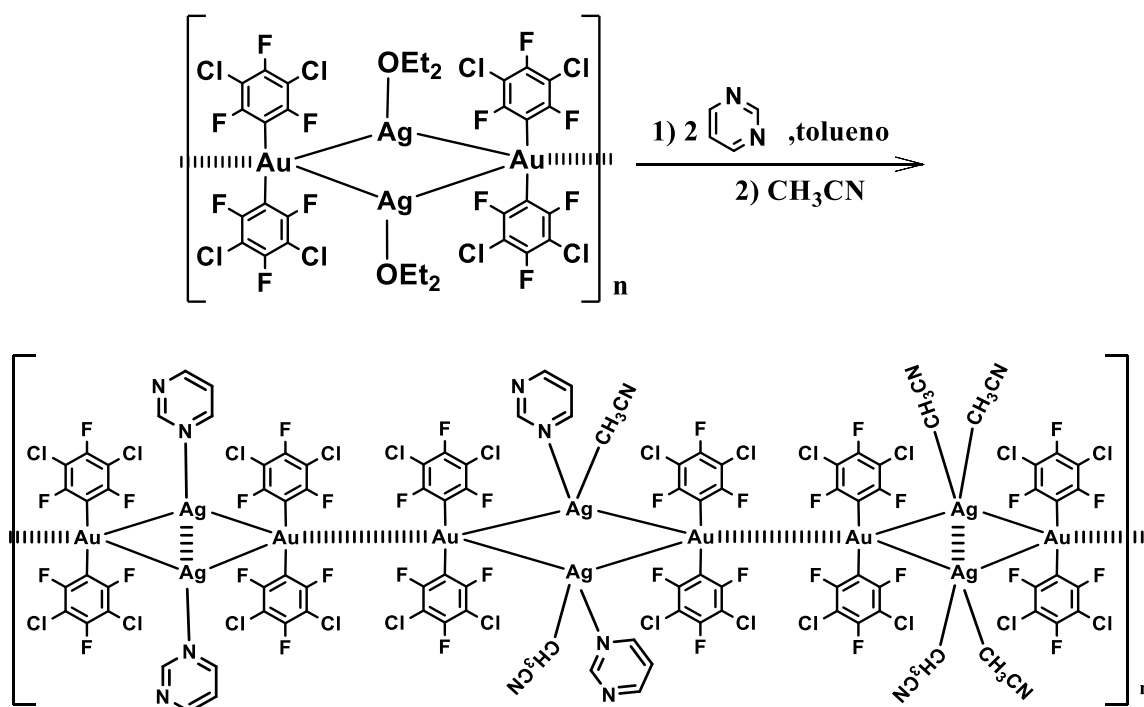
El espectro de masas ESI (-) muestra la unidad  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$ , a una relación  $m/z$  de 596.84, mientras que el ESI (+) el ligando pirimidina protonado,  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2]^+$  a una relación de 81.05 de  $m/z$ .

Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , empleando  $\text{CD}_3\text{CN}$  como disolvente, se distinguen a 7.42, 8.73 y 9.12 ppm las bandas correspondientes a la pirimidina, similares a las posiciones del ligando libre. Esto podría indicar que

tanto el  $\text{CH}_3\text{CN}$  como la pirimidina se encuentran en equilibrio como ligando coordinados a la plata.

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , realizado en el mismo disolvente, se observan las señales correspondientes a los átomos de flúor de los grupos perhalofenilo a  $-90.34$  ppm (s, 2F,  $F_o$ ) y  $-120.64$  ppm (s, 1F,  $F_p$ ), señales similares al complejo  $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]$ , lo que podría indicar la ruptura de las interacciones  $\text{Au}\cdots\text{Ag}$  en disolución.

Para la obtención del compuesto **6**, se realiza una suspensión del mismo precursor,  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$  en tolueno. Sobre ésta se añade 1 equivalente del ligando pirimidina por centro de plata, dando lugar a una estequiometría 1:1, Ag:pym. Tras 2 horas de agitación, se separa el sólido naranja obtenido por filtración, el cual es disuelto en acetonitrilo, dejando la mezcla 10 minutos bajo agitación. Posteriormente, se evapora el disolvente, obteniéndose un sólido amarillo que se lava sucesivas veces con 5 mL de *n*-hexano. Así, el complejo **6** se obtiene como un sólido amarillo. La reacción que tiene lugar se encuentra representada en la ecuación 6.



**Ecuación 6.** Síntesis del compuesto **6**

El compuesto sintetizado no es muy estable al aire, tornando a un color naranja cuando se expone un tiempo prolongado. Esto será probablemente debido a la pérdida de ligandos lábiles como el acetonitrilo. El derivado **6** es

soluble en acetonitrilo e insoluble en *n*-hexano y sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.

En el espectro ATR-FTIR, se observan, a 780, 1057 y 1559  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas características de la unidad  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$ . También se distinguen a 1405 y 1560  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , asociadas al ligando pirimidina.

En el espectro de masas ESI (+) se observa el ligando pirimidina protonado a una relación  $m/z$  de 81.05, mientras que, en el ESI (-) se distingue la unidad  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$  a 596.84 de  $m/z$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , realizado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ , se observan las señales características de la pirimidina, a 7.42, 8.74 y 9.14 ppm, en una posición muy similar al ligando libre, ya que el acetonitrilo puede desplazar al ligando diazina, al igual que en el complejo **5**. Por otro lado, las señales de los ligandos acetonitrilo no se pueden asignar ya que aparecen con el mismo desplazamiento que las señales correspondientes al  $\text{CH}_3\text{CN}$  presente en el disolvente deuterado.

Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , se pueden distinguir dos señales correspondientes a los átomos de flúor de los grupos perhalofenilo a -90.48 ppm (s, 2F,  $F_o$ ) y -120.94 ppm (s, 1F,  $F_p$ ), similares al compuesto **5** y al complejo  $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]$ , indicando la ruptura de las interacciones  $\text{Au}\cdots\text{Ag}$  en disolución.

**Tabla 14.** Comparación de la pirimidina y el precursor  $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2(\text{Et}_2\text{O})]_n$  con los compuestos **5** y **6**

Compuesto	Arilo <sup>a</sup>	$\nu(\text{C}=\text{N})^a$	<sup>1</sup> H-RMN <sup>b</sup> $\delta$ / ppm	<sup>19</sup> F-RMN <sup>b</sup> $\delta$ / ppm
Pirimidina	-	1398 1570	7.56 [t, 2H, H <sub>2,3</sub> ] 9.16 [t, 2H, H <sub>1,4</sub> ]	-
$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$	780 1057 1559 1589	-	-	-120.62 [m, 1F, F <sub>p</sub> ] -90.32 [t, 2F, F <sub>o</sub> ]
(5)	781 1057 1589	1404 1557	7.43 [m, H, H <sub>3</sub> ] 8.73 [d, 2H, H <sub>2,4</sub> ] 9.13 [s, H, H <sub>1</sub> ]	-120.64 [s, 1F, F <sub>p</sub> ] -90.34 [s, 2F, F <sub>o</sub> ]
(6)	780 1057 1583	1405 1560	7.42 [m, H, H <sub>3</sub> ] 8.74 [d, 2H, H <sub>2,4</sub> ] 9.14 [s, H, H <sub>1</sub> ]	-120.94 [s, 1F, F <sub>p</sub> ] -90.48 [s, 2F, F <sub>o</sub> ]

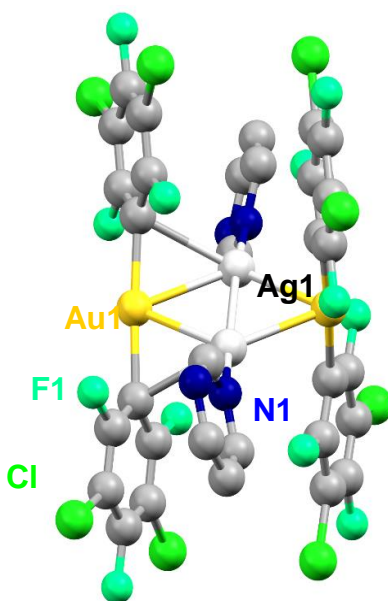
a. Número de onda

b. Disolvente CD<sub>3</sub>CN

### 3.2.6 Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$ (5) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (6)

Se han conseguido monocristales del compuesto  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$  (5), mediante la difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución del mismo en diclorometano. Gracias a éstos, se ha podido estudiar su estructura cristalina mediante la técnica de difracción de rayos X.

Su estructura cristalina muestra una cadena polímera, constituida por la unidad tetranuclear  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$  (ver **figura 40**), característica de estos compuestos.<sup>14d,38</sup>. En cada una de estas unidades, los átomos de oro presentan un entorno prácticamente lineal, con ángulos C-Au-C de  $177.0(4)^\circ$  y  $176.8(4)^\circ$ . La plata, por su parte, se encuentra coordinada a una pirimidina terminal, presentando una distancia Ag(I)-N de  $2.212(7)$  Å, además de presentar una interacción con el  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de un grupo perhalofenilo, con distancia Au-C de  $2.669(7)$  Å. Como resultado de estas interacciones se generan contactos Au(I)···Ag(I) no simétricos, debido a que sólo una de las unidades  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$  presenta estos contactos con los centros de plata. De este modo, las distancias Au(I)-Ag(I) en el complejo **5** son de  $2.688(7)$  Å y  $2.720(7)$  Å, siendo las más largas las correspondientes a las interacciones soportadas por el  $\text{C}_{\text{ipso}}$ .

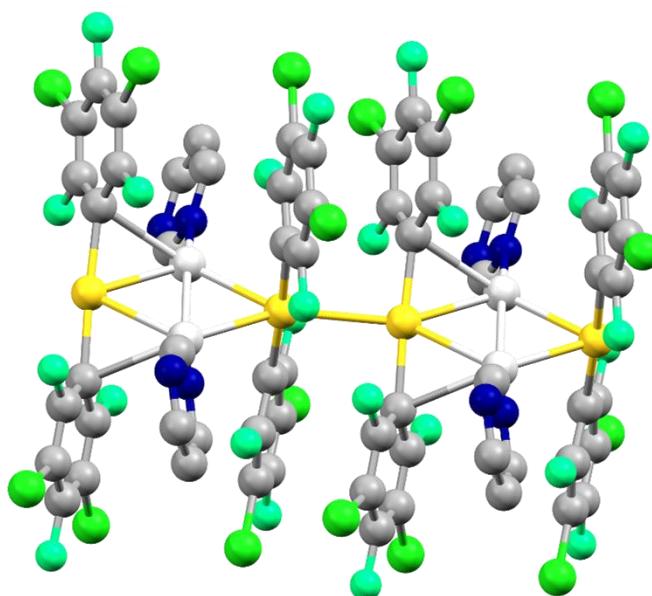


**Figura 40.** Unidad tetranuclear del compuesto **5**



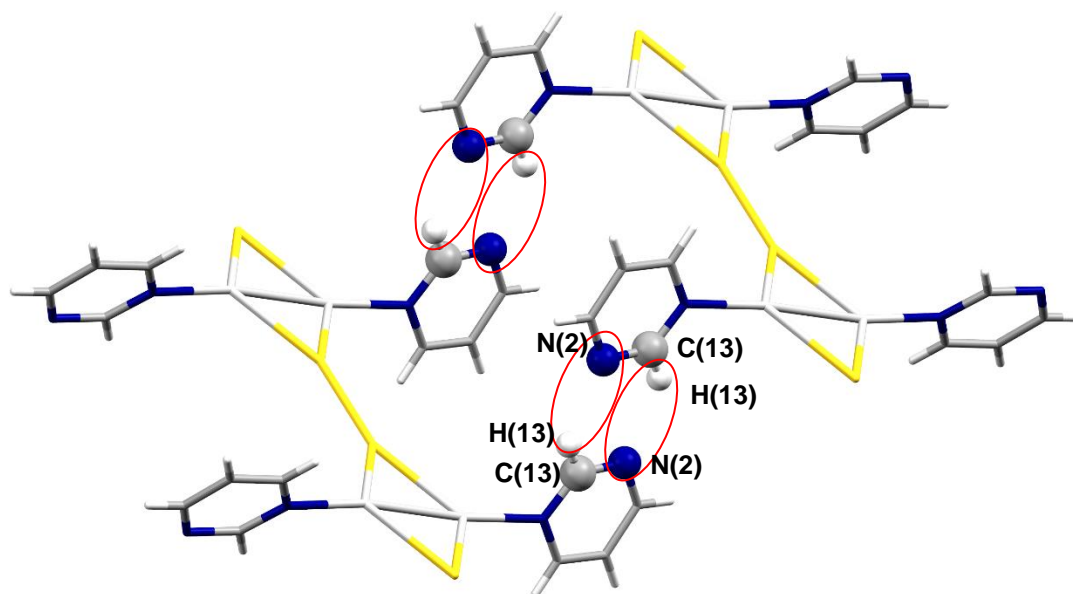
Por otro lado, en las unidades tetranucleares, ambos centros de Ag(I) se encuentran a una distancia de 3.008(12) Å, menor que la suma de los radios de Van der Waals, confirmando la existencia de la interacción Ag(I)⋯Ag(I). Esta distancia es similar a la encontrada para el complejo **3**, pero en este caso esta interacción no es soportada por ninguna diazina puente.

Las unidades tetranucleares se encuentran unidas entre sí mediante contactos Au⋯Au no soportados, formando cadenas poliméricas monodimensionales, tal y como puede observarse en la **figura 41**. Estos centros de Au(I) se encuentran a una distancia de 2.844(6) Å, cerca de 0.5 Å menor que la suma de los radios de Van der Waals (3.32 Å) poniendo de manifiesto la existencia de interacciones Au(I)⋯Au(I).



**Figura 41.** Dos unidades tetranucleares contiguas del compuesto **5**

Además de las interacciones descritas, las pirimidinas también presentan contactos entre ellas. Así, las cadenas poliméricas están unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno a través de estos ligandos. Estos se establecen entre un nitrógeno de una unidad tetranuclear y un hidrógeno de otra, tal y como se puede observar en la **figura 42**. Así, encontramos que se disponen a una distancia N(2)-H(13) de 2.487 Å y un ángulo N(2)-H(13)-C(13) de 146.40°.



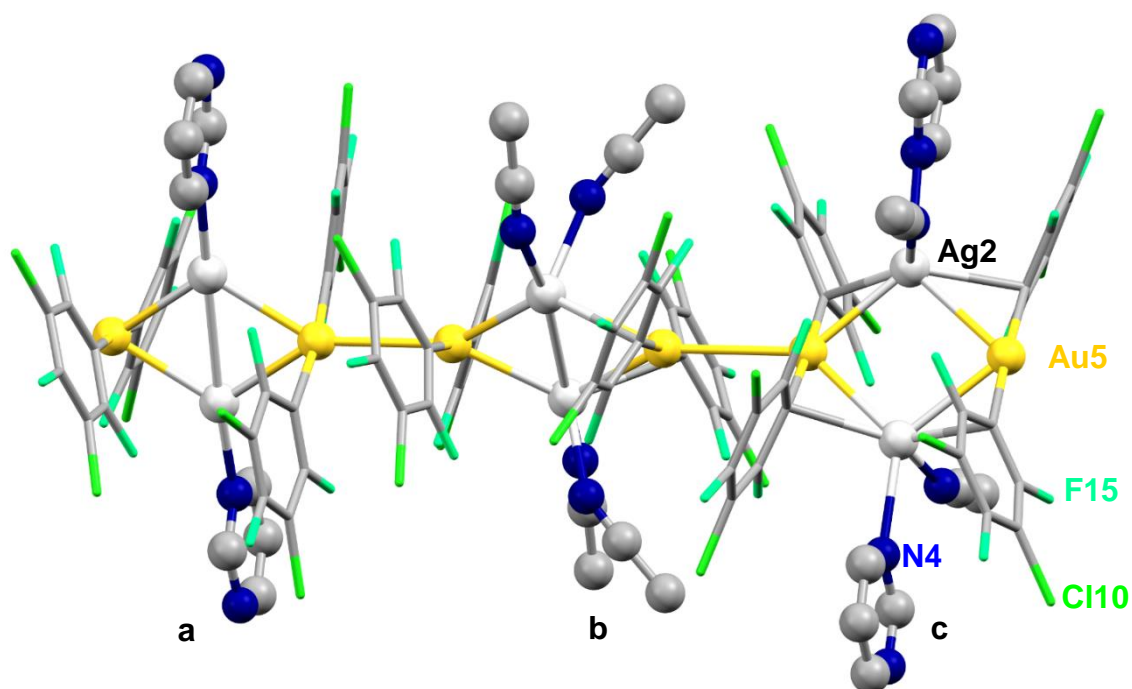
**Figura 42.** Enlaces de hidrógeno presentados en la estructura del compuesto **5** (se han omitido los grupos perhalofenilo para mayor claridad)

Por su parte, monocristales del derivado  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  (**6**) se obtuvieron mediante evaporación lenta del disolvente de una disolución del mismo en acetonitrilo. Así, se pudo determinar su estructura cristalina mediante la técnica de difracción de rayos X.

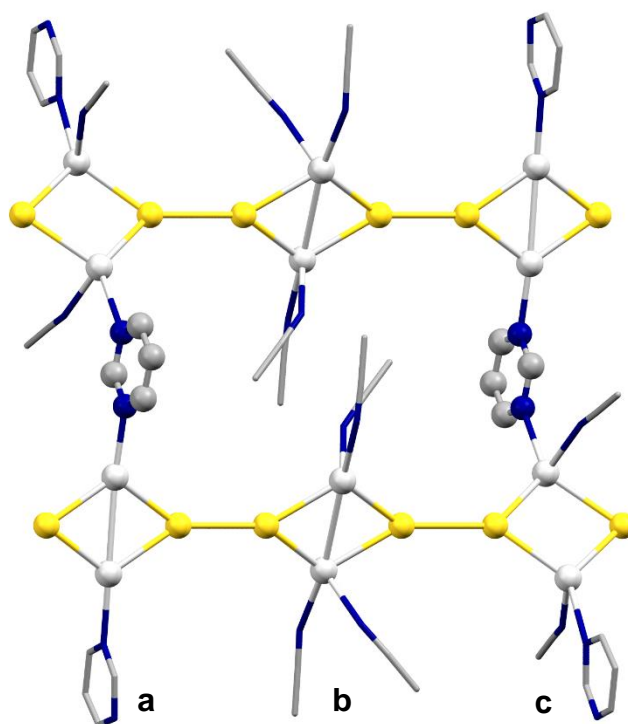
Su estructura consiste en un polímero al igual que el compuesto **5**, sin embargo, la unidad de repetición está formado por 3 unidades tetranucleares  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$ , unidas a través de interacciones  $\text{Au(I)} \cdots \text{Au(I)}$ . En todas ellas el oro tiene un entorno prácticamente lineal, con un ángulo C-Au-C comprendido en el rango 173.02-177.62 Å. La mayor variación se observa en los entornos de coordinación de los centros de Ag(I). De este modo atendiendo a la diferencia entre los átomos de plata, puede decirse que la cadena polimérica está constituida por 3 unidades tetranucleares: a, b y c (ver **figura 43**). En la primera de ellas (a), las platas están unidas a una pirimidina, en la segunda (b) está coordinada a 2 acetonitrilos terminales y 2 interacciones con los  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de los 2 grupos  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$  y en la tercera (c) su entorno de coordinación se completa con una pirimidina y un acetonitrilo.

Al igual que el complejo **5**, las pirimidinas unen las cadenas unas con otras, pero ahora, en vez de enlaces de hidrógeno, la pirimidina actúa como ligando puente a dos centros de plata. Además, es importante comentar que las

pirimidinas unen unidades tetranucleares (a) con unidades (c) de otra cadena como se muestra en la **figura 44**.



**Figura 43.** Unidades tetranucleares del compuesto **6**. (a) izquierda, (b) centro, (c) derecha (se han omitido los hidrógenos para una mayor claridad)



**Figura 44.** Unión de unidades (a), inferior, y (c), superior, a través de una pirimidina puente (se han omitido los hidrógenos y los grupos perhalofenilo para mayor claridad)

Como ya se ha comentado, el derivado **6** está formado por unidades tetranucleares y éstas se unen entre sí por interacciones aurofílicas. La interacción más fuerte la encontramos entre las unidades (a) y (c) con una distancia entre los átomos de oro de 2.965(9) Å, muy similar a la encontrada entre los tetrámeros (a) y (b) que es de 2.976(9) Å. La interacción más débil la encontramos entre las unidades (b) y (c), cuyos centros de oro se encuentran a 3.176(9) Å. Pero estas no son las únicas interacciones metalofílicas presentes en la estructura.

Así, analizando primero la unidad (a), encontramos una interacción  $\text{Ag(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ , donde ambos centros metálicos se encuentran a una distancia de 3.077(2) Å. Además, aparecen 2 tipos de interacciones heterometálicas  $\text{Au(I)}\cdots\text{Ag(I)}$  de 2.701(12) Å y de 2.736(12) Å. En ambos casos la distancia es menor a la suma de los radios de Van der Waals (3.38 Å), lo que muestra claramente la presencia de estas interacciones.

Para la segunda unidad (b) la situación es muy similar, existiendo interacción entre ambas platas, las cuales se disponen a una distancia de 3.185(2) Å, algo superior que en la unidad. En el caso de las interacciones heterometálicas, las distancias  $\text{Au-Ag}$  son 2.785(11) Å y, 2.819(11) Å, que al igual que las interacciones  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ , son algo más largas que en la unidad (a).

Por último, en la unidad (c) encontramos una situación diferente, ya que no existe interacción entre los átomos de plata, los cuales se disponen a 3.760 Å, muy superior a la suma de los radios de Van der Waals (3.44 Å). Sin embargo, existen dos interacciones de  $\text{Ag(I)}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$ , presentando unas distancias  $\text{Ag-C}$  de 2.554(12) Å y 2.608(14) Å. Por otro lado, sí que aparecen interacciones metalofílicas  $\text{Au(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ , donde las distancias entre ambos metales son de 2.823(11) Å, que son las distancias heterometálicas más largas encontradas en este complejo.

### 3.2.7 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos

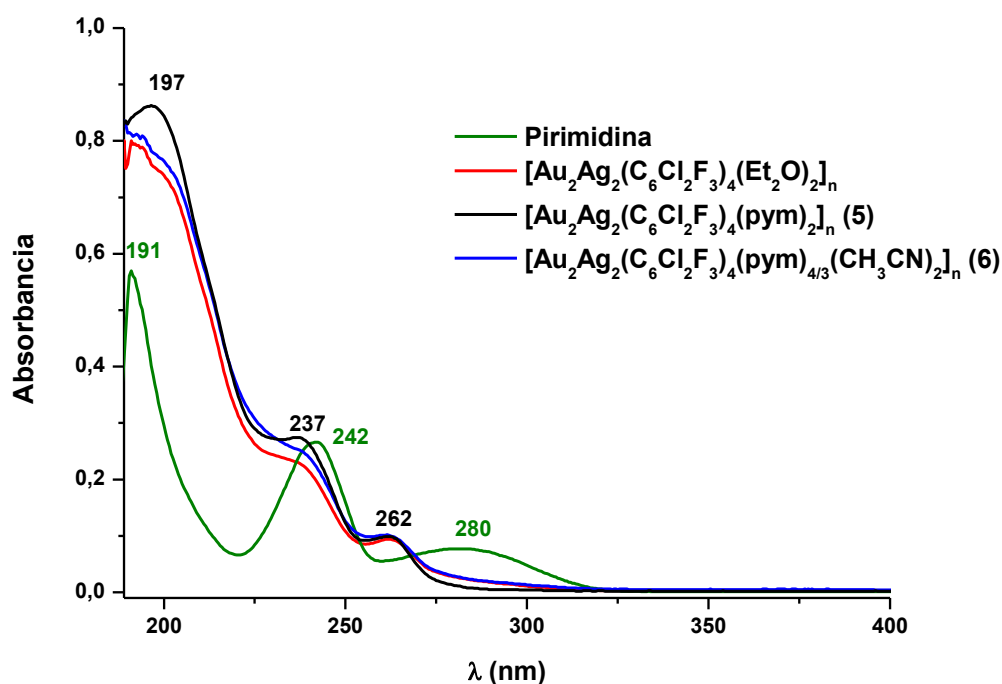
**[Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(pym)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5) y [Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(pym)<sub>4/3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (6)**

Al igual que los compuestos heterometálicos que presentaban el ligando piridazina, los derivados **5** y **6** presentan emisiones luminiscentes al ser irradiados con luz UV. Por ello se llevó a cabo un estudio de sus propiedades ópticas.

Los espectros UV-Vis en disolución fueron realizados en acetonitrilo, ya que es el disolvente en el que ambos compuestos presentan mayor solubilidad. El espectro de absorción del ligando pirimidina se llevó a cabo con una concentración de  $1 \cdot 10^{-4}$  M, mientras que el del precursor y los derivados **5** y **6** a una concentración de  $1 \cdot 10^{-5}$  M. Dichos espectros quedan representados en la **figura 45**.

En la gráfica, se observa que los espectros del precursor y los complejos **5** y **6** son prácticamente idénticos. Las bandas de alta energía, cercana a 195 nm, se asignan a transiciones localizadas entre orbitales  $\pi$  de los grupos perhalofenilo. Por otro lado, a menores energías se encuentran 2 bandas, en torno a 240 y 260 nm, las cuales se corresponden a transiciones entre el centro de Au(I) y los orbitales  $\pi^*$  de los grupos diclorotrifluorofenilo.

Sin embargo, a pesar de presentar unos perfiles muy similares al del precursor [Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, los coeficientes de absorción de las dos bandas de mayor energía, asociadas a los complejos **5** y **6**, cercanas a 195 y 240 nm, son ligeramente superiores. Esto podría deberse a un solapamiento con las bandas de la molécula de pirimidina situadas a 191 y 242 nm, las cuales se pueden asignar a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  localizadas en el anillo aromático.



**Figura 45.** Espectros de absorción UV-VIS en disolución de acetonitrilo del ligando pirimidina (verde), del precursor de oro y plata (rojo) y de los compuestos **5** (negro) y **6** (azul)

**Tabla 15.** Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para la pirimidina y  $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2(\text{Et}_2\text{O})]_n$

	Pirimidina			$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$		
Max $\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	191	242	280	191	238	262
$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	5700	2260	<1000	75689	21254	8952

**Tabla 16.** Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para los compuestos **5** y **6**

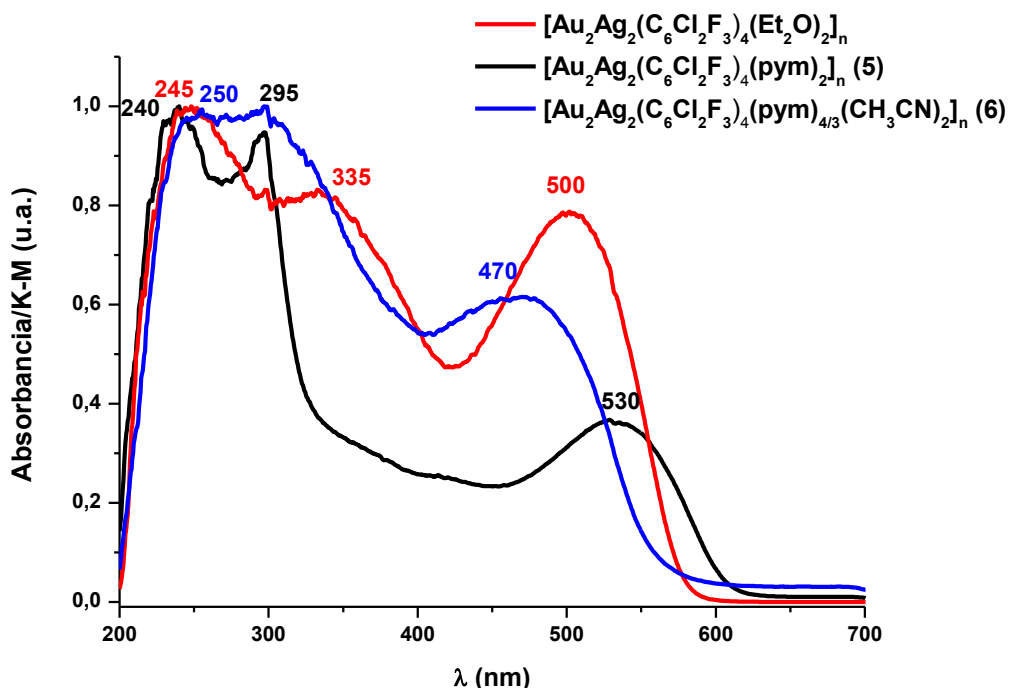
	$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$ ( <b>5</b> )			$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ ( <b>6</b> )		
Max $\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	197	237	262	193	240	262
$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	82009	26098	8572	75888	22336	9439

Continuando el estudio de las propiedades ópticas, se midieron los espectros de absorción en estado sólido para ambos complejos (**figura 46**).

Para el complejo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$  (**5**) se distinguen 3 máximos de absorción, a 240, 295 y 530 nm, al igual que para el derivado  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  (**6**), los cuales se encuentran a 250, 295 y 470 nm.

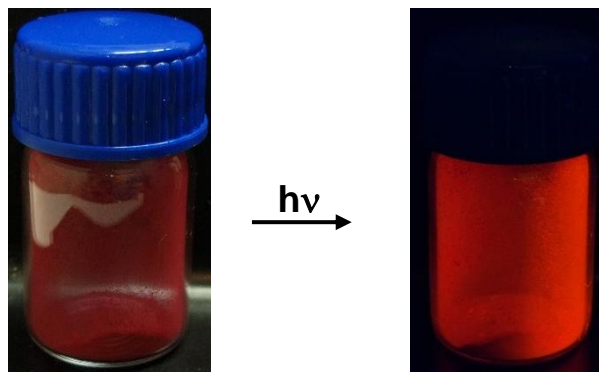
El perfil que presentan estos complejos es similar al del precursor  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ , donde la mayor variación la encontramos en la banda

de menor energía (de 470 nm a 530 nm). Ésta se asocia a transiciones electrónicas que involucran a las interacciones metalofílicas cuando se encuentra presente la estructura  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$ ,<sup>41</sup> por lo que estaría de acuerdo con las estructuras cristalinas comentadas en el apartado anterior.



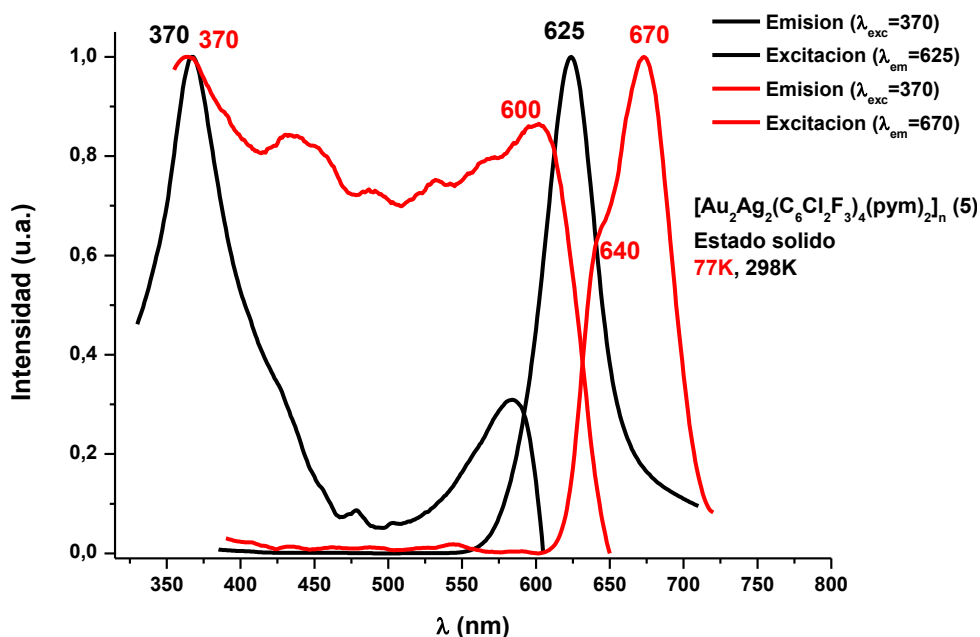
**Figura 46.** Espectro de absorción UV-Vis normalizado en estado sólido de  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$  (rojo) y de los compuestos **5** (negro) y **6** (azul)

En cuanto a sus propiedades luminiscentes, el compuesto  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$  (**5**) presenta una emisión roja cuando es irradiado con luz UV (**figura 47**). Por esta razón se realizó un estudio de los espectros de excitación y de emisión en estado sólido a temperatura ambiente y a 77K.



**Figura 47.** Compuesto **5** antes (izquierda) y después (derecha) de ser irradiado con luz UV

Excitando el sólido con una  $\lambda_{\text{exc}}$  de 370 nm, se observa un máximo de emisión a 625 nm. Al bajar la temperatura, se distinguen 2 emisiones para la misma excitación, la primera y más intensa se sitúa a 670 nm, mientras que la segunda a 640 nm, la cual es de menor intensidad y aparece como un hombro de la primera (**figura 48**). El desplazamiento de la emisión a menores energías (efecto batocrómico) podría deberse a la mayor proximidad entre los centros metálicos, lo que conllevaría una disminución energética entre los orbitales responsables de las propiedades luminiscentes, desplazando la emisión hacia el rojo.



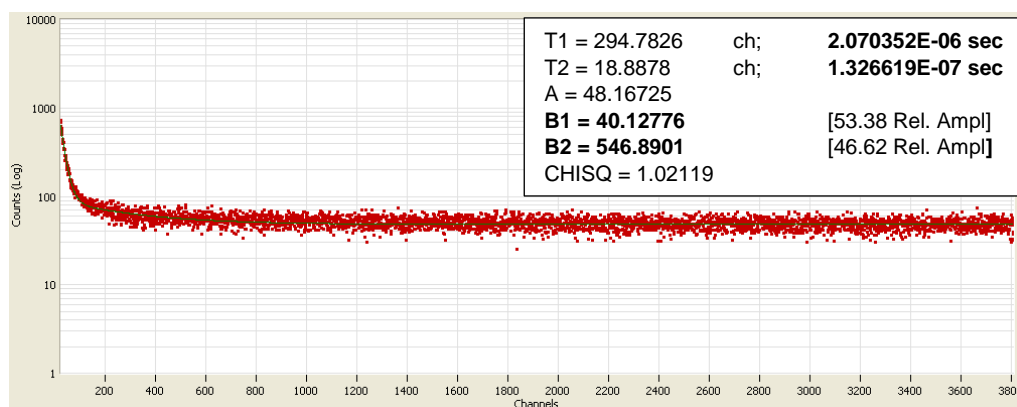
**Figura 48.** Espectros de excitación y emisión en estado sólido del compuesto **5** a temperatura ambiente (negro) y 77K (rojo)

Teniendo en cuenta los máximos de excitación (370 nm) y de emisión (625 nm) a temperatura ambiente, se midió el rendimiento cuántico de la emisión. Así, se obtuvo un valor de 4.7%, un valor alto que se corresponde con la emisión intensa que presenta el complejo a simple vista.

Por otro lado, se estudió el tiempo de vida de la emisión del compuesto, empleando como fuente de excitación un nanoled de 370 nm. El decaimiento recogido se ajusta a una función bi-exponencial, en el que ambos tiempos de vida difieren en poco más de un orden de magnitud. El primero tiempo es de 2.07  $\mu\text{s}$ , con una contribución del 7%, mientras que el segundo, de 0.133  $\mu\text{s}$ , presenta una contribución 93%. Con estos valores se obtuvo un tiempo de vida ponderado de 0.265  $\mu\text{s}$ . Sin embargo, a pesar del tiempo de vida y del desplazamiento de

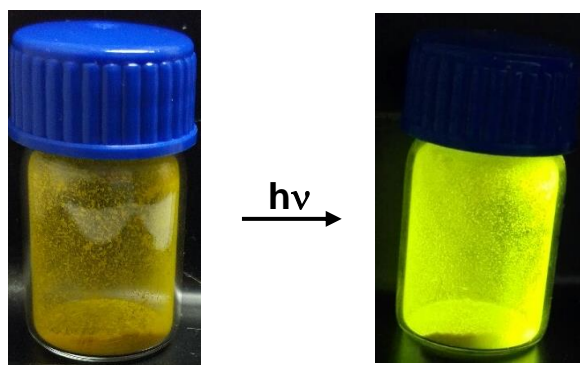


Stokes ( $11027\text{ cm}^{-1}$ ), la emisión no se puede asignar de forma evidente a un proceso fosforescente o fluorescente, ya que existe un gran acoplamiento spin-órbita como consecuencia del gran número de centros metálicos pesados. Todos los datos quedan recogidos en la **figura 49**.



**Figura 49.** Resultados obtenidos en las medidas de tiempo de vida del compuesto **5**

Por su parte, el compuesto  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  (**6**) presenta una emisión amarilla cuando se irradia con luz UV, como se puede observar en la **figura 50**. Al igual que para compuestos anteriores, se estudiaron sus espectros de excitación y de emisión en estado sólido a temperatura ambiente y a 77K.

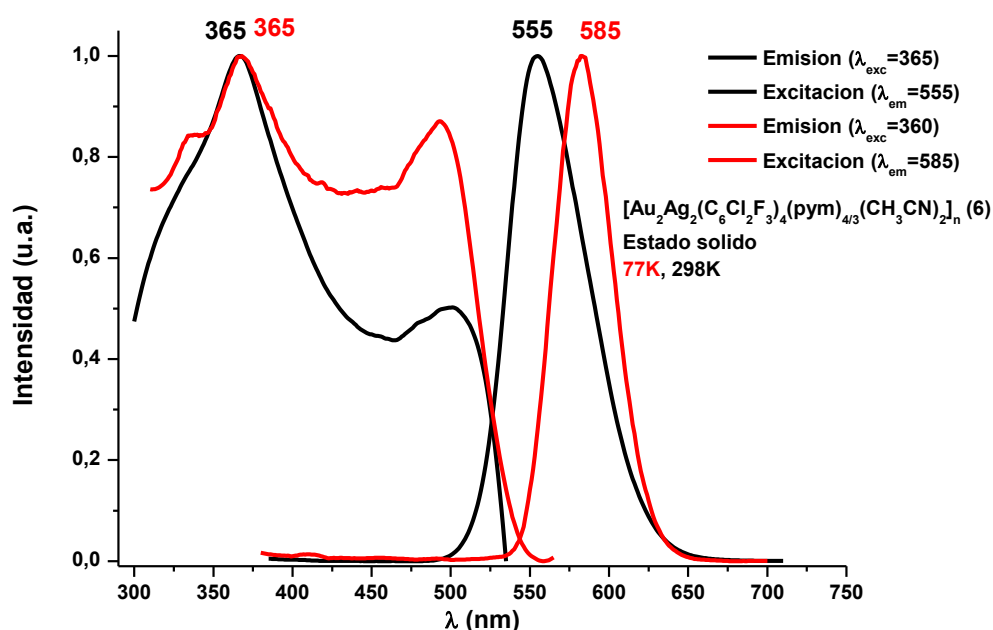


**Figura 50.** Compuesto **6** antes (izquierda) y después (derecha) de ser irradiado con luz UV

Excitando el compuesto **6** con una  $\lambda_{\text{exc}}$  de 365 nm, se observa un máximo de emisión a 555 nm. A 77K, la banda de excitación es muy similar, sin embargo, la emisión sufre un efecto batocrómico hasta 585 nm (**figura 50**). Este

desplazamiento de 30 nm podría tener una explicación similar al compuesto **5**, el acortamiento de las distancias entre los metales a bajas temperaturas reduciría la diferencia energética entre los orbitales involucrados en la emisión luminiscente.

Como se puede observar en la gráfica, existen otros máximos relativos tanto a temperatura ambiente como a 77K. Excitando la muestra a estas energías, se observa que la emisión es la misma que la obtenida al excitar a 370 nm.



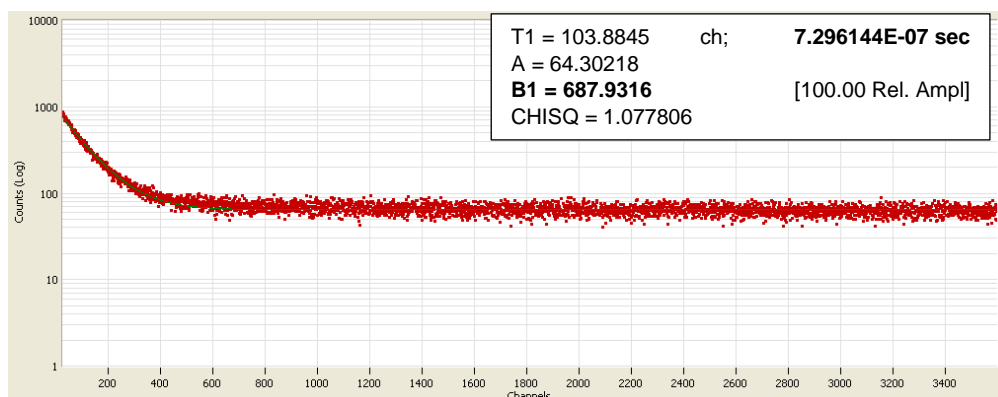
**Figura 51.** Espectros de excitación y emisión en estado sólido del compuesto **6** a temperatura ambiente (negro) y 77K (rojo)

Teniendo en cuenta los máximos de excitación y emisión a temperatura ambiente ( $\lambda_{exc}=365$  nm y  $\lambda_{em}=555$  nm), se midió el rendimiento cuántico del complejo. Así, se obtuvo un valor del 63.7%, muy alto ya que se corresponde con la emisión tan intensa que éste presenta a simple vista.

Para finalizar, se llevó a cabo el estudio del tiempo de vida, empleando como fuente de excitación un nanoled de 370 nm. En este caso, el decaimiento se ajusta a una función monoexponencial, por lo que sólo hay una contribución al tiempo de vida, obteniéndose un valor de 0.730  $\mu$ s. Los datos del ajuste quedan recogidos en la **figura 52**. Al igual que para los derivados anteriores **3**, **4** y **5**, el tiempo de vida y el desplazamiento de Stokes ( $9379$   $\text{cm}^{-1}$ ) no permiten asignar la emisión de forma inequívoca a un fenómeno fosforescente o fluorescente, ya

### 3. RESULTADOS

que, debido a la presencia de tantos centros metálicos, se espera que el acoplamiento spin-órbita sea muy elevado.



**Figura 52.** Resultados obtenidos en las medidas de tiempo de vida del compuesto **6**

A modo de resumen se recogen en la siguiente tabla los resultados obtenidos para ambos compuestos:

**Tabla 17.** Resumen de los resultados obtenidos para las propiedades ópticas de los compuestos **5** y **6**

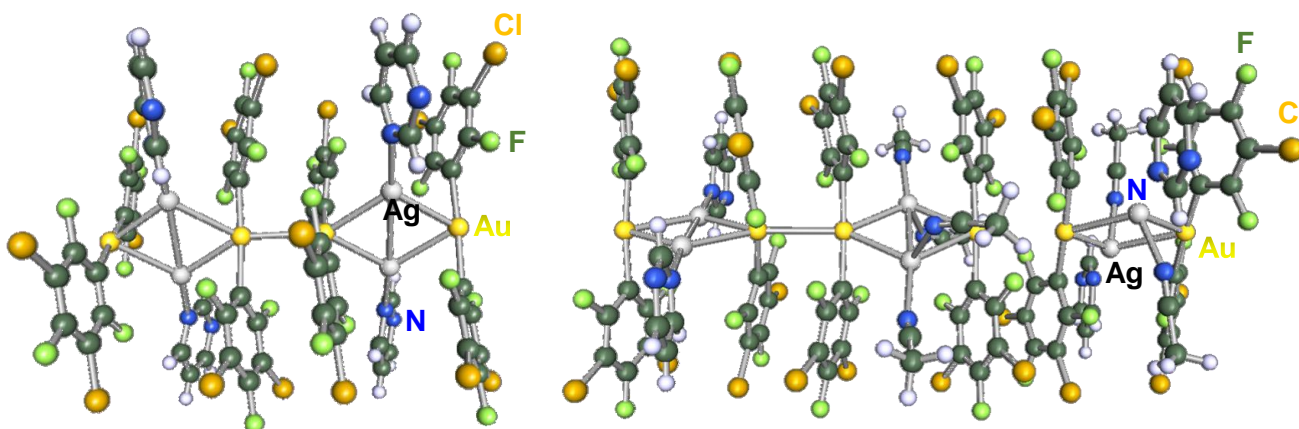
		$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2(\text{pym})_2]_n$ <b>(5)</b>	$[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ <b>(6)</b>
<b>UV-Vis (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>) /nm</b>		197-237-262	193-240-262
<b>UV-Vis sólido/nm</b>		240-295-530	250-295-470
<b>Luminiscencia/nm</b>	$\lambda_{\text{exc}}$ 298K	370	365
	$\lambda_{\text{exc}}$ 77K	370	365
	$\lambda_{\text{em}}$ 298K	625	555
	$\lambda_{\text{em}}$ 77K	640-670	585
<b>Rendimiento cuántico/%</b>		34.7	63.7
<b>Tiempo de vida/<math>\mu\text{s}</math></b>		0.133-2.07	0.730

Con los datos obtenidos experimentalmente queda de manifiesto la importancia de la elección del disolvente empleado en la síntesis de los derivados heterometálicos de Au(I)-Ag(I). Estos pueden desplazar al ligando pirimidina de la esfera de coordinación de la plata, modificando tanto la estequiometría como la estructura de los derivados. Estas modificaciones, tal y como se ha podido observar, tienen consecuencias directas con las propiedades ópticas de los compuestos. De este modo se obtiene una emisión rojiza cuando la plata está coordinada únicamente al ligando pirimidina, mientras que cuando el entorno de coordinación de la plata combina dicho ligando y moléculas de acetonitrilo, éste se desplaza hacia el amarillo.

### 3.2.8 Estudio teórico a nivel DFT de los derivados $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$ (5) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_{4/3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (6)

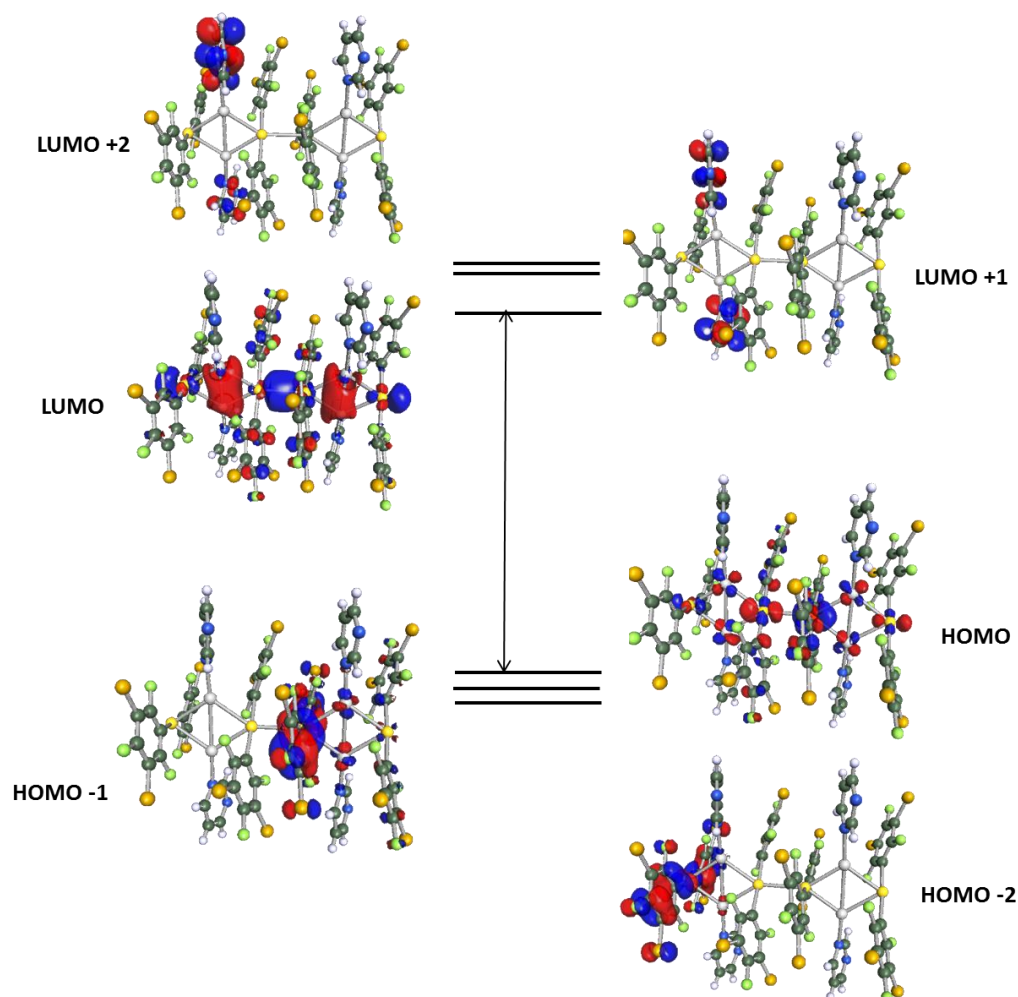
Por último, al igual que los compuestos heterometálicos con el ligando piridazina, se llevó a cabo un estudio computacional de los derivados **5** y **6**, con el fin de conocer el origen de sus propiedades ópticas y los orbitales involucrados en las mismas, y así poder evaluar la influencia de los distintos ligandos N-dadores.

Para alcanzar dicho objetivo se realizaron cálculos puntuales a nivel DFT con el programa TURBOMOLE, empleando el funcional PBE e incluyendo la corrección de dispersión GD3BJ. De esta forma, se construyeron modelos teóricos basados en las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos X, manteniendo sus ángulos y distancias de enlace. El modelo **5a** está formado por dos unidades tetranucleares para poder representar la interacción entre los centros de Au(I), mientras que el modelo **6a** representa a las 3 unidades tetranucleares (a, b y c) descritas anteriormente. Ambos se representan en la **figura 53**.



**Figura 53.** Modelos **5a** (izquierda) y **6a** (derecha)

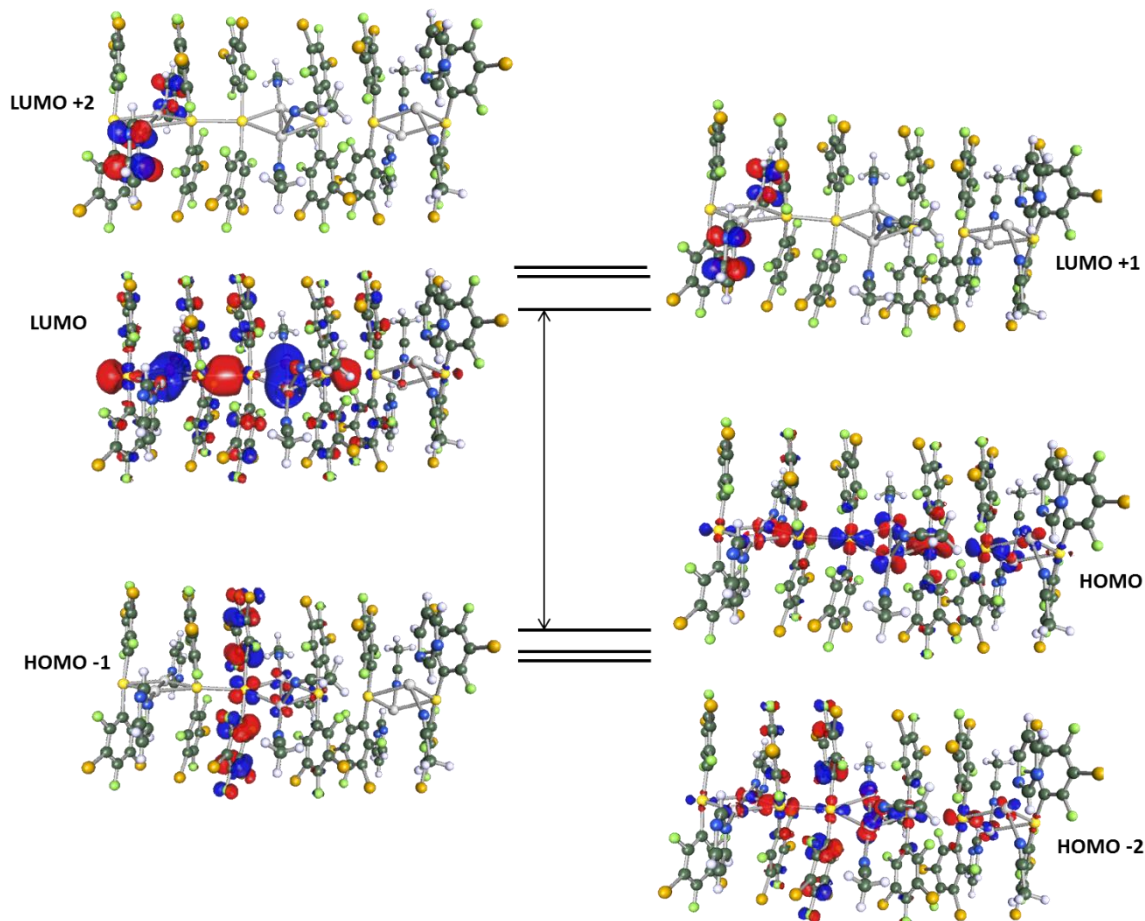
Los resultados para el modelo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{pym})_2]_n$  (**5a**) se encuentran recogidos en la **figura 54**.



**Figura 54.** Esquema de los orbitales frontera correspondientes al modelo teórico **5a**

Para el modelo **5a**, los orbitales frontera, HOMO y LUMO, se encuentran centrados casi exclusivamente en los átomos de Au(I) y Ag(I) que forman las unidades tetranucleares. Por ello, sus propiedades emisivas podrían asociarse a una transferencia de carga centrada en los metales. Sin embargo, estudiando los orbitales más cercanos en energía a estos, encontramos que los orbitales HOMO-1 y HOMO-2 se centran en las unidades  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]^-$ , mientras que los orbitales LUMO+1 y LUMO+2 se sitúan en los ligandos pirimidina (carácter  $\pi^*$ ) unidos a los centros de Ag(I). Este hecho nos lleva a pensar que además de la participación de los metales, podrían existir transferencias de carga desde los grupos perhalofenilo o desde los metales a los ligandos pirimidina, relacionadas con el comportamiento emisivo.

Por su parte, los resultados obtenidos para el modelo  $[\text{Au}_6\text{Ag}_6(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_{12}(\text{pym})_4(\text{CH}_3\text{CN})_6]$  (**6a**) son muy similares, quedando recogidos en la **figura 55**.



**Figura 55.** Esquema de los orbitales frontera correspondientes al modelo teórico **6a**

En este caso, el orbital HOMO se centra tanto en los átomos de oro como los de plata, mientras que el orbital LUMO, en las interacciones metalofílicas  $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$  y  $\text{Ag(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ . De estos orbitales frontera, podría deducirse una transición centrada en los metales como posible origen de sus propiedades fotofísicas. Sin embargo, en el estudio de los orbitales más cercanos en energía a estos, se vio, al igual que con el compuesto **5**, como los orbitales HOMO-1 y HOMO-2 presentan una mayor participación de los grupos diclorotrifluorofenilo, con cierta contribución de los centros metálicos, mientras que los LUMO+1 y LUMO+2 se centran exclusivamente en los ligandos pirimidina (carácter  $\pi^*$ ). Por ello, de nuevo, podría existir, además de la transferencia de carga entre los centros metálicos, una contribución de transferencias de carga desde los

metales o desde los grupos perhalofenilo, hacia los ligandos diazina, al comportamiento luminiscente de este derivado.

Por lo tanto, puede concluirse que los derivados heterometálicos de Au(I)-Ag(I) con el ligando pirimidina, presentan un origen muy similar para sus propiedades luminiscentes, donde las interacciones metalofílicas juegan un papel fundamental y están directamente involucradas en la energía de sus emisiones. Actualmente se están llevando a cabo cálculos TD-DFT sobre estos modelos.





## 4. CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo la síntesis de derivados homometálicos de Au(I) de estequiometría  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{pdz}, \text{pym}$ ), modificando el ligando diazina, mientras que el grupo perhalofenilo se mantiene fijo. Así, se ha podido comprobar como el simple cambio de posición de un nitrógeno en el ligando diazina, altera las propiedades ópticas de los complejos ya que se modifican las capacidades aceptoras de densidad electrónica de los ligandos N-dadores. De esta forma el empleo del ligando pirimidina desplaza la emisión luminiscente a mayores energías. Además, a través de cálculos teóricos a nivel TD-DFT se puede confirmar la existencia de una transferencia de carga desde los grupos diclorotrifluorofenilo hasta las diazinas como responsable de los procesos luminiscentes.

Por su parte, en complejos heterometálicos del tipo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_4(\text{L})_x]_n$  ( $\text{L}$ =ligando neutro), al reaccionar con ligandos diazina, piridazina y pirimidina, se mantiene la unidad tetranuclear  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$  característica, donde aparecen diferentes interacciones metalofílicas  $\text{Ag(I)}\cdots\text{Ag(I)}$  y  $\text{Au(I)}\cdots\text{Ag(I)}$  y éstas a su vez están unidas a través de contactos  $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ . Así, con estos ligandos N-dadores aromáticos se puede modular la estequiometría de los complejos, pudiéndose coordinar 3 piridazinas dentro de cada unidad tetranuclear, ya que este ligando es capaz de actuar como terminal, así como de puente entre dos centros de plata. Sin embargo, cuando se emplea el ligando pirimidina, éste actúa únicamente como terminal, ya que la posición relativa de los átomos de nitrógeno no le permiten actuar de puente dentro de una misma unidad  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$ .

Por otro lado, el empleo de un disolvente coordinante como el acetonitrilo, modifica la emisión luminiscente de los complejos, desplazándola a mayores energías. En el caso de los derivados con piridazina, la coordinación del ligando N-dador modifica la unidad  $\text{Au}_2\text{Ag}_2$ , donde desaparecen la mitad de los contactos  $\text{Au(I)}\cdots\text{Ag(I)}$ , y, además, disminuye el número de piridazinas por unidad tetramera. Sin embargo, en los derivados con pirimidina, el disolvente coordinante no rompe la unidad tetranuclear característica, sin embargo, al formar parte de la esfera de coordinación de la plata, también desplaza parte de los ligandos diazinas, los cuales actúan como puente entre platas de cadenas

próximas entre sí, y además, genera tres entornos de coordinación distintos para los centros de Ag(I).

Por último, se han llevado a cabo cálculos teóricos a nivel DFT de los derivados heterometálicos con el fin conocer el origen de sus propiedades. Para los compuestos de piridazina parece existir una transferencia de carga entre el metal y los ligandos diazina. Sin embargo, los complejos de pirimidina, muestran una transferencia centrada en los metales, con una posible contribución de una transferencia de carga entre los metales y los ligandos N-dadores aromáticos

# BIBLIOGRAFIA



1. Webelements.com
2. *Chemistry of the Elements*; Earnshaw, A.; Greenwood, N. N., ed.; Elsevier Science, **1997**.
3. *Alquimia. Enciclopedia de una ciencia hermética*; Priesner, C.; Figala, K., ed.; Herder, S. A.: Barcelona, **2001**.
4. Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573-3578.
5. Bartlett, N. *Gold Bulletin* **1998**, *31*, 22-25.
6. *Modern Supramolecular Gold Chemistry*; Laguna, A., ed.; WILEY-VCH: Weinheim, **2008**.
7. Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3-10.
8. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; Roundhill, D. M.; Fackler, J. P., ed.; New York: Plenum Press, **1999**.
9. Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417-419.
10. Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M. *An. Quím.* **2005**, *13*-21.
11. Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951
12. Wikipedia.org
13. Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
14. (a) Donamaría, R.; Lippolis, V.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1030*, 53-58. (b) Donamaría, R.; Gimeno, M. C.; Lippolis, V.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11299-11310. (c) Bojan, R. V.; Czerwieniec, R.; Laguna, A.; Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4267-4277. (d) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Facker, J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8069-8076.
15. (a) Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Dalton Trans.* **2009**, 7509-7518. (b) López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D.; Rodríguez-Castillo, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6910-6921.
16. (a) Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4754-4766. (b) López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1275-1277.
17. Blake, J. A.; Donamaría, R.; Fernández, E. J.; Lasanta, T.; Lippolis, V.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Manso, E.; Monge, M.; Olmos, M. E. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11559-11570.
18. Echeverría, R.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Moreno, S.; Olmos, M.E. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10523-10534.
19. Fernández, E.J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M. *Dalton Trans. Perspective* **2007**, 1969-1981.

20. Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 334, 376-384.
21. Crespo, O.; Fernández, E. J.; Gil, M.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1319-1326.
22. Olmos, M. E.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 203-208.
23. Gümüş, S. *Turk J Chem.* **2011**, 35, 803-808.
24. Schneider, W.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 627-630.
25. Fischer, E. *Ann. Chem.* **1886**, 236, 126-151.
26. Druey, J. *Angew. Chem.* **1958**, 70, 5-13.
27. Balfour, J. A.; Fitton, A.; Barradell, L. B. *Drugs.* **1996**, 51, 639-657.
28. Mohammad, A. *J. Chem.* **2014**, 1-16.
29. Warzajtis, B.; Glisic, B. D.; Radulovic, N. S.; Rychlewska, U.; Djuran, M. I. *Polyhedron.* **2014**, 79, 221-228.
30. Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5941-5943.
31. Sharma, C. V. K.; Rogers, R. D. *Cryst. Eng.* **1998**, 1, 18-38.
32. Breda, S.; Reva, I. D.; Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Fausto, R. *J. Mol. Struct.* **2006**, 786, 193-206.
33. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68(3), 441-451.
34. Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 52, 77-141.
35. Barranco, E. M.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Villacampa, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 258-264.
36. Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M.E.; Pérez, J.; Rodríguez-Castillo, M. *Gold Bulletin.* **2007**, 40, 172-183.
37. Ernzerhol, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5036.
38. Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puellas, R. C.; Sáenz, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1162-1164.
39. Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C. *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1500-1512.
40. Barranco, E. M.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4820-4827.
41. Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Organometallics*, **2006**, 25, 3639-3646.
42. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comp. Chem.* **2011**, 32, 1456-1465.